



Universidade de Aveiro
2007

Departamento de Ambiente e
Ordenamento

**Jorge Filipe Marto
Bandeira**

**Propriedades de carvões activados produzidos a
partir de diferentes materiais precursores**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada do Departamento de Ambiente e
Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogal

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e
Ordenamento da Universidade de Aveiro
(orientador)

vogal

Professor Doutor José Miguel Loureiro
Professor Associado do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Ao professor Manuel Arlindo Amador de Matos e à Filipa Mota, Mónica Monteiro, Elisete Pereira, Helena Farinha, Ana Figueiredo, Patrícia Fonseca, Carolina Almeida, Diana Bastos e a todos os restantes colaboradores no estudo sobre preparação de carvão activado realizado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

palavras-chave

Carvão activado, adsorção química, adsorção física, isotérmica e cinéticas de adsorção, carvão vegetal, lamas biológicas, capacidade adsortiva de compostos voláteis, área BET.

resumo

A crescente utilização de carvões activados nas mais diversificadas indústrias tem potenciado a procura de novas matérias-primas para a sua produção. Entre essas matérias encontram-se as lamas biológicas provenientes de estações de tratamento de águas residuais de indústria do papel. Todavia, são pouco conhecidas as características dos carvões com essa proveniência, pelo qual se procurou, com o presente estudo, dar um contributo para o seu desenvolvimento. Assim, e numa perspectiva comparada, a partir de diferentes matérias de origem, nomeadamente as referidas lamas mas também de carvão vegetal, prepararam-se várias amostras de carvão activado, usando diferentes variáveis durante o processo. As variáveis em estudo foram a granulometria do material de origem (1,0-4,0mm), o tempo de activação, (0,25h, 1h, 2h, 4h), a temperatura de activação (700°C, 750°C 850°C 900°C e 950°C) e o agente de activação (H₂O e CO₂). Tendo em vista a caracterização dos carvões, foram analisadas a composição elementar e a composição das cinzas em várias fases do processo de preparação dos carvões, a área BET, a capacidade adsortiva dos carvões em relação ao n-hexano (modelos de isotérmicas de Langmuir e Freundlinch) e ainda a cinética de adsorção dos vários carvões em relação ao n-hexano. O estudo comparativo das propriedades dos carvões activados preparados permitiu concluir que a preparação de carvão activado produzido a partir de lamas biológicas provenientes de estações de tratamento de águas residuais é uma alternativa viável em aplicações menos exigentes, o melhor agente de activação é o vapor de água para a quase totalidade dos casos, tempos de activação de 4 horas e temperaturas mais elevadas possibilitam a preparação de carvões activados de maior capacidade adsortiva. O equipamento desenvolvido para a análise da capacidade adsortiva de n-hexano mostrou resultados coerentes com as análises de área BET. A utilização do n-hexano como adsorvato permitiu concluir que o modelo de isotérmica de Freundlich era adequado para representar o equilíbrio gás-sólido e que o modelo cinético de primeira ordem era apropriado para representar a velocidade de adsorção dos vários carvões activados

keywords

Activated carbon, chemical adsorption, physical adsorption, isotherms and adsorption kinetics, sewage sludge, charcoal, organic compounds, adsorption capacity, BET area

abstract

The increasing use of activated carbons, in many kinds of industries, has intensified the demand for new raw materials. Among these are the biological sludges from wastewater treatment of paper industry. This study aims to better the knowledge of the characteristics of activated carbons produced from such raw materials. Several samples of activated carbon were prepared, from different raw materials, namely biological sewage sludge from two different wastewater industrial plants, using different variables during the trial. On the comparative analysis, additional samples were prepared for a vegetable charcoal and a commercial activated carbon. The variables in study were: particle diameter; (1,0 – 4,0 mm) activation time, (0,25, 1h, 2, 4h), activation temperature, (700°C, 750°C, 850°C, 900°C e 950°C), and the activation agent (H_2O and CO_2). In order to characterize the activation carbon samples, the elementary composition and the composition of the ash in several phases of the preparation process, the BET area and the adsorptive capacity for n-hexane were analyzed. The adaptability of Langmuir and Freundlich isotherms models and a first order model for the adsorption were performed. The comparative study of the prepared activated carbons characteristics led to conclude that the production of activated carbon from sewage sludge is a viable alternative in less demanding applications. In the majority of the cases the best activation agent was the steam; 4 hours time activation and more elevated temperatures are the best options to make better quality activated carbon. The equipment developed to analyse the adsorptive capacity of n-hexane showed coherent results with the BET area analysis. The model of Freundlich isotherm showed to be adequate. Good correlation coefficients were obtained, for the first order kinetic model.

Índice

| | |
|--|------------|
| Índice..... | i |
| Índice de Figuras..... | iii |
| Índice de Tabelas | v |
| Nomenclatura | vii |
| 1 Características e aplicações do carvão activado..... | 1 |
| 1.1 Introdução..... | 1 |
| 1.2 Aplicações | 3 |
| 1.3 Propriedades físico químicas do carvão activado..... | 6 |
| 1.3.1 Estrutura física | 6 |
| 1.3.2 Estrutura química | 7 |
| 1.3.3 Composição elementar | 8 |
| 1.3.4 Granulometria / formas..... | 9 |
| 1.3.5 Outras propriedades..... | 10 |
| 1.4 Propriedades adsorptivas | 10 |
| 1.4.1 Adsorção física e adsorção química..... | 11 |
| 1.4.2 Isotérmicas de adsorção | 13 |
| 1.4.3 Cinética de adsorção..... | 15 |
| 1.5 Preparação de carvão activado..... | 16 |
| 1.5.1 Materiais de origem..... | 16 |
| 1.5.2 Desvolatilização | 17 |
| 1.5.3 Activação física | 17 |
| 1.5.4 Activação química | 18 |
| 1.5.5 Regeneração de carvão activado | 18 |
| 1.6 Revisão bibliográfica..... | 19 |
| 1.7 Objectivos do trabalho | 21 |
| 2 Metodologia da preparação laboratorial do carvão activado | 23 |
| 2.1 Introdução..... | 23 |
| 2.2 Materiais utilizados | 23 |
| 2.2.1 Lamas biológicas | 23 |
| 2.2.2 Carvão vegetal..... | 25 |
| 2.2.3 Carvão activado comercial | 25 |
| 2.3 Identificação de amostras | 25 |
| 2.4 Desvolatilização | 27 |
| 2.4.1 Descrição do equipamento e do processo..... | 27 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.5 | Activação..... | 29 |
| 2.5.1 | Variáveis ensaiadas..... | 29 |
| 2.5.2 | Descrição do processo e do equipamento utilizado | 30 |
| 3 | Caracterização físico-química..... | 33 |
| 3.1 | Análise de próxima e de cinzas | 33 |
| 3.2 | Análise elementar..... | 34 |
| 3.3 | Análise de metais nas cinzas | 35 |
| 4 | Avaliação das capacidades adsortivas | 41 |
| 4.1 | Introdução | 41 |
| 4.2 | Adsorção de N ₂ (Área BET)..... | 42 |
| 4.2.1 | Princípios..... | 42 |
| 4.2.2 | Análise de resultados..... | 42 |
| 4.3 | Adsorção de n-hexano..... | 44 |
| 4.3.1 | Princípios..... | 44 |
| 4.3.2 | Descrição geral do processo..... | 45 |
| 4.3.3 | Determinação da concentração do n-hexano na mistura gasosa | 47 |
| 4.3.4 | Capacidade adsorção de carvões activados (X _e)..... | 48 |
| 4.3.5 | Análise de resultados..... | 50 |
| 5 | Isotérmicas e cinética de adsorção | 55 |
| 5.1 | Isotérmicas | 55 |
| 5.1.1 | Isotérmica de Langmuir | 57 |
| 5.1.2 | Isotérmica de Freundlich..... | 59 |
| 5.2 | Cinéticas de adsorção | 61 |
| 5.2.1 | Introdução..... | 61 |
| 5.2.2 | Análise cinética dos carvões analisados | 62 |
| 5.2.3 | Determinação gráfica da constante cinética de 1ª ordem..... | 65 |
| 6 | Conclusões e sugestões | 71 |
| | Referências | 74 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Distribuição dos poros em função do tamanho para vários adsorventes | 3 |
| Figura 1.2 Sistema de adsorção em carvão activado | 5 |
| Figura 1.3 Moléculas adsorvidas nos microporos..... | 7 |
| Figura 1.4 Alguns grupos superficiais de oxigénio em carvões activados..... | 8 |
| Figura 1.5 Diferentes formas de carvão activado disponíveis no mercado | 9 |
| Figura 1.6 Representação esquemática de ligações dipolo permanente e dipolo induzido..... | 12 |
| Figura 1.7 Formas das isotérmicas de adsorção (pressão parcial de adsorvato em função da massa de adsorvato no adsorvente)..... | 14 |
| Figura 2.1 Imagem do carvão vegetal utilizado | 25 |
| Figura 2.2- Esquema da montagem experimental da etapa de desvolatilização:..... | 28 |
| Figura 2.3 Esquema do reactor em aço utilizado..... | 28 |
| Figura 2.4 Reactor de activação dentro do forno..... | 29 |
| Figura 2.5 Esquema da instalação experimental para activação com vapor de água..... | 31 |
| Figura 2.6 Esquema da montagem experimental da activação com CO ₂ | 32 |
| Figura 3.1 Percentagem ponderal de cinzas (% bs) após as várias etapas do processo..... | 33 |
| Figura 3.2 Análise elementar após: secagem (S) desvolatilização (D) e a activação (A) | 35 |
| Figura 3.3 Variação na concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir de carvão vegetal..... | 37 |
| Figura 3.4 Concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir de lamas biológicas LC..... | 38 |
| Figura 3.5 Concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir das lamas biológicas LF. | 38 |
| Figura 4.1 Área BET de carvões activados obtidos por diferentes processos..... | 43 |
| Figura 4.2 Área BET de carvões activados obtidos por diferentes processos..... | 44 |
| Figura 4.3 Modelo espacial do n-hexano..... | 45 |
| Figura 4.4 Esquema representativo da instalação experimental de análise da capacidade adsortiva do carvão activado e instrumentação de apoio. | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.5 Esquema representativo da instalação experimental para avaliação da estanquicidade..... | 46 |
| Figura 4.6 Capacidade adsortiva de carvões activados produzidos a partir de CV, LC e LF em função da temperatura e tempo de activação. | 51 |
| Figura 4.7 Relação entre a área BET e a capacidade adsortiva do n-hexano. (Valores obtidos para carvão activado produzido a partir de carvão vegetal). | 52 |
| Figura 5.1 Exemplo de ensaio sequencial (AMOSTRA: CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 850° 4h) | 55 |
| Figura 5.2 Pontos de equilíbrio (AMOSTRA:CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 850° 4h) | 55 |
| Figura 5.3 Modelos de regressão linear de acordo com a isotérmica de Langmuir | 58 |
| Figura 5.4 Modelos de regressão linear de acordo com a isotérmica de Freundlich | 60 |
| Figura 5.5 Variação da pressão ao longo do tempo para diferentes amostras de carvão activado devido à adsorção de n-hexano..... | 62 |
| Figura 5.6 Relação entre a capacidade adsortiva e a constante cinética do modelo de 1ª ordem | 64 |
| Figura 5.7 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV..... | 66 |
| Figura 5.8 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV..... | 67 |
| Figura 5.9 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV e LC | 68 |
| Figura 5.10 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de LC e LF | 69 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 Aplicações representativos do uso de carvão activado granular | 4 |
| Tabela 1.2 Valores típicos da composição elementar para dois tipos de carvões..... | 9 |
| Tabela 1.3 Comparação de alguns parâmetros fundamentais entre carvão activado granular (GAC) e carvão activado em pó (PAC) | 10 |
| Tabela 1.4 Sumário das características da adsorção química e física..... | 13 |
| Tabela 2.1 Duração da exposição da amostra às várias temperaturas para desvolatilizar. | 27 |
| Tabela 2.2 Mapa das vários ensaios a que as várias amostras foram sujeitas no processo de activação..... | 30 |
| Tabela 3.1 Teores médios ponderais (% em bs) após cada etapa do processo. | 33 |
| Tabela 3.2 Análise elementar após secagem (S) desvolatilização (D) e a activação (A) | 34 |
| Tabela 3.3 Análise de metais nas cinzas de amostras de carvão vegetal em estado bruto, desvolatilizado e activado (g/kg) com vapor de água (AH_2O) e CO_2 (ACO_2)..... | 36 |
| Tabela 3.4 Análise de metais nas cinzas de amostras das lamas LC em estado bruto, desvolatilizadas e activadas com CO_2 (g/kg) (partículas 1 mm). | 36 |
| Tabela 3.5 Análise de metais nas cinzas de amostras das lamas LF em estado bruto, desvolatilizadas e activadas com CO_2 (g/kg) (partículas 1mm) | 37 |
| Tabela 4.1 Valores obtidos para a área BET | 43 |
| Tabela 4.2 Valores tabelados para a pressão de saturação do n-hexano em função da temperatura (Perry, H., 1984)..... | 48 |
| Tabela 4.3 Coeficientes do modelo de regressão da equação (4.1) | 48 |
| Tabela 4.4 Capacidade adsortiva média dos três ensaios realizados para cada amostra de carvão activado em função das variáveis analisadas | 50 |
| Tabela 4.5 Cálculo da variação de temperatura para as várias amostras analisadas..... | 54 |
| Tabela 5.1 Valores de X_e e Y_e determinados após cada ensaio sequencial | 56 |
| Tabela 5.2 Determinação dos coeficientes de adsorção de Langmuir | 57 |
| Tabela 5.3 Determinação dos coeficientes de Freundlich..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Tabela 5.4 Valores obtidos para a constante cinética do modelo (X_e modelo) de primeira ordem e comparação entre os valores da capacidade adsorptiva obtida através do modelo e os verificados experimentalmente (X_e exp)..... | 64 |
|---|----|

Nomenclatura

| | | |
|------------|--|-------------------------------------|
| a_p | - Área específica das partículas | $[m^2.m^{-3}]$ |
| a | - Constante empírica de adsorção de Langmuir | $[kg_H.kg_{CA}^{-1}]$ |
| b | - Constante empírica de adsorção de Langmuir | $[kg_N.kg_H^{-1}]$ |
| cp | - Calor específico | $[J.Kg^{-1}]$ |
| dp | - Diâmetro das partículas | $[mm]$ |
| K_f | - Factor de capacidade de Freundlich | $[kg_H.Kg_N.kg_{CA}^{-1}kg_H^{-1}]$ |
| M | - Massa molar | $[kg.kmol^{-1}]$ |
| m | - Massa | $[kg]$ |
| n | - Número de moles | $[kmol]$ |
| n_{AD} | - Números de moles adsorvidas | $[kmol]$ |
| n_T | - Número de moles total | $[kmol]$ |
| n_0 | - Número de moles no início do processo de adsorção | $[kmol]$ |
| $P_{s,H}$ | - Pressão de vapor de saturação do n-hexano | $[Pa]$ |
| P | - Pressão absoluta | $[Pa]$ |
| P_{atm} | - Pressão atmosférica | $[Pa]$ |
| q_i | - Quantidade adsorvida do componente i por massa de adsorvente | $[kmol.kg^{-1}]$ |
| q_e | - Quantidade de adsorvato na condição de equilíbrio por massa de adsorvente | $[kmol.kg^{-1}]$ |
| q_m | - Quantidade de adsorvato saturada ou monocamada | $[kmol.kg^{-1}]$ |
| R | - Constante dos gases perfeitos (= 8314) | $[J.kmol^{-1}.K^{-1}]$ |
| t | - Tempo | $[s]$ |
| T | - Temperatura absoluta | $[K]$ |
| T_r | - Temperatura do reactor | $[K]$ |
| V | - Volume do reactor | $[m^3]$ |
| X | - Razão mássica de n-hexano (adsorvato) na fase sólida (adsorvente) | $[kg.kg^{-1}]$ |
| X_e | - Razão mássica de n-hexano (adsorvato) no adsorvente em equilíbrio com Y_e | $[kg.kg^{-1}]$ |
| Y | - Razão mássica de n-hexano (adsorvato) na fase gasosa | $[kg.kg^{-1}]$ |
| Y_e | - Razão mássica de n-hexano (adsorvato) na fase gasosa em equilíbrio com X_e | $[kg.kg^{-1}]$ |
| y_0 | - Fracção molar de n-hexano na mistura gasosa inicial | $[kmol.kmol^{-1}]$ |
| α | - Fracção de saturação do leito | $[-]$ |
| β | - Constante de desadsorção | $[-]$ |
| Δp | - Depressão instantânea no reactor de adsorção | $[cm H_2O]$ |
| ΔH | - Calor de adsorção | $[J.kg_{CA}^{-1}]$ |
| ΔT | - Aumento de temperatura resultante da adsorção | $[^{\circ}C]$ |
| $(1/n)$ | - Parâmetro de intensidade de Freundlich | $[-]$ |

Índices e abreviaturas (Referência a)

| | |
|-----|---|
| A | Activação |
| ad | Adsorvido |
| bs | Base seca |
| btq | Base tal e qual |
| CA | Carvão activado |
| CV | Carvão vegetal; |
| CM | Carvão activado comercial "Merck Ref. 9624" |
| D | Desvolatilização; |
| e | Saturação do carvão activado – Equilíbrio |

| | |
|---------|---|
| exp | Experimental |
| F | Fluído |
| H / hex | n-hexano |
| LA | Lamas biológicas da ETAR de Indústria de Curtumes |
| LC | Lamas biológicas da ETAR da Indústria de Pasta do Papel 1 |
| LF | Lamas biológicas da ETAR da Indústria da Pasta do Papel 2 |
| N | Azoto |
| S | Secagem |
| sist | sistema |
| r | Reactor |
| 0 | à entrada do leito |

1 Características e aplicações do carvão activado

1.1 Introdução

O uso de carvão perde-se na história, de tal modo que é praticamente impossível determinar com exactidão quando é que o homem começou a utilizá-lo. Era comum a utilização de adsorventes como o carvão vegetal ou simplesmente madeiras parcialmente desvolatilizadas ou queimadas. Tratava-se já de formas primitivas de carvão activado sem que, contudo, lhe fosse atribuída essa denominação.

Os primeiros usos dos carvões activados primitivos, geralmente preparados a partir de madeira carbonizada (carvão vegetal), foram aplicações médicas. Em Tebras (Grécia) foi encontrado um papiro que data do ano 1550 a.C. descrevendo o uso do carvão vegetal como adsorvente para determinadas práticas médicas. Posteriormente, no ano 400 a.C., Hipócrates recomenda filtrar a água com carvão vegetal para eliminar maus cheiros, sabores e prevenir doenças. Relativamente ao tratamento de água com carvão activado, sabe-se que já em 450 a.C. nos barcos fenícios se armazenava a água para beber em barris com a madeira parcialmente carbonizada. Esta prática continuou até ao século XVIII como meio de prolongar a qualidade da água nas viagens transoceânicas. No entanto, a primeira aplicação documentada do uso do carvão activado em fase gasosa, data de 1793, quando o Dr. D.M. Kehl utilizou o carvão vegetal para mitigar os odores emanados pela gangrena. O mesmo médico também recomendou o uso de carvão vegetal para filtração de água.

A primeira aplicação industrial do carvão activado teve lugar em 1794, em Inglaterra, utilizando-se então como agente descolorante na indústria do açúcar. Esta aplicação permaneceu secreta durante 18 anos até que, em 1812, se criou a primeira patente. Em 1854 tem lugar a primeira aplicação a grande escala do carvão activado em fase gasosa, quando o presidente da Câmara de Londres ordena instalar filtros de carvão vegetal nos sistemas de ventilação dos esgotos. Em 1872 aparecem as primeiras máscaras com filtros de carvão activado, utilizadas na indústria química para evitar a inalação de vapores de mercúrio.

Contudo, a adsorção térmica só foi utilizada em 1881 por Kayser, com o intuito de descobrir como é que os sólidos carbonizados absorviam os gases. Ainda nesta época, R. von Ostrejko, considerado o inventor do carvão activado, desenvolve diferentes métodos para o produzir. Como se sabe actualmente, o carvão activado é mais do que simples materiais orgânicos carbonizados. Assim, Ostrejko em 1901 patenteou dois métodos diferentes para produzir carvão activado. O primeiro consistia na carbonização de materiais lignocelulósicos com cloretos de metais, do qual resultou a base do que é hoje em dia a activação química. No

segundo, propunha uma gaseificação suave de materiais previamente carbonizados com vapor de água e dióxido de carbono, tratando-se efectivamente de uma activação física ou mais concretamente de uma activação térmica.

A primeira Guerra Mundial e o uso de agentes químicos durante esta contenda trouxe como consequência a necessidade urgente de desenvolver filtros de carvão activado para máscaras de gás. Sem dúvida, este acontecimento foi o ponto de partida para o desenvolvimento da indústria do carvão activado e das suas aplicações, quer na adsorção de gases tóxicos como também no tratamento de água. A partir deste momento ocorreu o desenvolvimento de uma gama de carvões activados tendo em vista os mais diversos fins como o tratamento de efluentes gasosos e líquidos, aplicações médicas ou ainda como suporte de catalizadores (Bandos e Teresa, 2006).

A designação actual para carvão activado aplica-se a uma série de carvões porosos, preparados artificialmente, apresentando um elevado grau de porosidade e uma elevada superfície interna. O carvão activado é um adsorvente muito versátil, visto que o tamanho e a distribuição dos seus poros na sua estrutura carbonada podem ser controlados para satisfazer necessidades específicas. Além disso, as carências particulares da indústria podem ser satisfeitas mediante a possibilidade de preparar estes materiais com grande variedade de formas físicas, tais como pó, textura granular, fibra, feltro e inclusive sob a forma de telas. Por outro lado, através duma adequada selecção do material de origem, do método de activação e do controlo das variáveis do processo de fabrico, as propriedades adsorventes do produto podem ser adaptadas para satisfazer as mais variadas necessidades.

Nos últimos anos tem-se assistido a um incremento significativo da utilização de carvão activado em diversos campos como a medicina, filtração ou purificação de efluentes líquidos e gasosos.

Na Figura 1.1 é possível observar a distribuição do tamanho dos poros de um carvão activado comparado com outros adsorventes comuns. Tradicionalmente o carvão activado é preparado a partir de carvões minerais (hulha, lenhite e turfa) e/ou biomassa (lenhos duros, casca e caroços de certos frutos). No entanto, e no âmbito das operações de gestão de resíduos, encontram-se hoje disponíveis certos materiais que poderão servir como alternativa aos materiais tradicionais, nomeadamente lamas biológicas de ETAR, resíduos de papel e cartão ou plásticos. [Tay *et al.*, 2001]. O presente trabalho foca especialmente as potencialidades de lamas biológicas de ETAR como matéria-prima para a produção de carvões activados

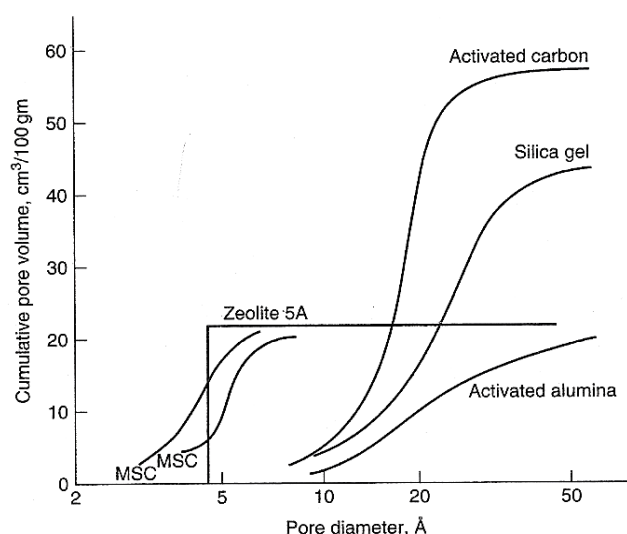


Figura 1.1 Distribuição dos poros em função do tamanho para vários adsorventes (Yang,2003).

1.2 Aplicações

A elevada porosidade do carvão activado confere-lhe inúmeras aplicações, servindo frequentemente como adsorvente, catalisador, ou alternativamente como apoio a estes. Com efeito, o mercado de carvão activado tem um potencial muito significativo. O consumo global de carvão activado em 2002 foi de 750.000 toneladas estimando-se um crescimento gradual na ordem dos 4-5% por ao ano (Tengyan *et al.*, 2003).

Somente 20% do carvão activado produzido está destinado a aplicações em fase gasosa. No entanto, visto que o seu custo é superior, estima-se que represente 40% do custo total do carvão activado vendido. As principais aplicações são a recuperação de solventes, controlo de emissões de vapores de gasolina, controlo de emissões gasosas industriais, separação de gases, eliminação de odores em estações de tratamento de águas residuais ou como suporte de catalizadores. Os carvões usados em aplicações em fase gasosa necessitam de uma micro porosidade muito desenvolvida (áreas superficiais superiores a 1000 m²/g) de modo a apresentarem uma alta capacidade adsorvente, aliando características como a alta capacidade de retenção na presença de humidade e a baixa resistência ao fluxo de gases. Os carvões usados em aplicações gasosas devem permitir ainda uma fácil libertação dos compostos adsorvidos durante a fase de regeneração.

Os carvões activados utilizados em aplicações em fase líquida diferem dos restantes fundamentalmente na distribuição de tamanhos de poros, sendo que os primeiros devem ter um maior volume de macroporos para facilitar a difusão dos líquidos aos mesoporos e microporos. A composição e a forma do carvão activado (granular ou em pó) depende de cada aplicação específica a que o próprio se destina, sendo que a selecção se baseia principalmente no grau de purificação necessário. Os carvões granulares costumam empregar-se em leitos profundos de fluxo contínuo para eliminar os contaminantes do líquido a purificar, sendo ainda os preferidos quando é previsível a ocorrência de picos de concentração de contaminantes. Contudo, será possível a obtenção de uma gama superior de eliminação de impurezas mediante o uso de carvão activado em pó em descontínuo (batch), o qual é doseado em função da concentração das impurezas. O consumo de carvão activado para aplicações em fase líquida é uma proporção muito elevada do uso total deste material, sendo que em alguns países ronda os 80%. As principais aplicações estão relacionadas com o tratamento de águas (potáveis e residuais), indústria alimentar, purificação de produtos químicos e farmacêuticos (Reinoso).

O documento de referência desenvolvido pela “European Integrated Pollution Prevention and Control”, que resume as melhores tecnologias disponíveis no tratamento de gases de águas, aconselha o uso do carvão activado em diversas aplicações.

O carvão activado granulado é sugerido no uso da remoção de contaminantes orgânicos, descoloração, desodorização, na redução de quantidades residuais de contaminantes inorgânicos como compostos azotados, sulfuretos e metais pesados. Para remover os sólidos suspensos presentes são usados frequentemente, a montante do carvão activado, filtros granulares como, por exemplo, filtros de areia (IPPC).

Tabela 1.1 Aplicações representativas do uso de carvão activado granular

| Indústria / Área | Aplicação |
|-------------------------------|---|
| Têxtil | Remoção de compostos orgânicos, descoloração |
| Refinarias e petroquímicas | Remoção de CBO e CQO |
| Detergentes, resinas químicas | Remoção de compostos orgânicos, CQO, xileno, álcoois, fenóis, resinas, resorcinol, nitratos aromáticos. |
| Herbicidas, insecticidas | Remoção de clorofenóis e cresol |
| Indústria farmacêutica | Remoção de fenol |
| Explosivos | Remoção de nitrofenol |

O carvão activado em pó é aplicado na remoção dos mesmos contaminantes que o carvão activado granular. No tratamento de águas o carvão é totalmente misturado com a água a tratar sendo separado posteriormente por sedimentação ou filtração. O carvão activado em pó pode ser também adicionado ao caudal de água a tratar no mesmo ponto em que se adiciona

coagulantes inorgânicos e removido posteriormente pelos instrumentos de sedimentação e filtração existentes. Usualmente, este processo é preferível quando a necessidade de remoção de orgânicos é intermitente ou variável. Outra importante aplicação surge em casos de emergência, por exemplo, quando substâncias tóxicas ou perigosas tenham escapado para um tanque de sedimentação e seja necessária uma rápida remoção. Este tipo de carvão pode ser ainda adicionado em bacias de arejamento num sistema de lamas activadas, favorecendo o desenvolvimento microbiológico (IPPC, 2003).

No caso de instalações situadas em zonas mais sensíveis, nomeadamente junto a aglomerados populacionais, o tratamento do ar contaminado torna-se indispensável. A cobertura de órgãos ou de zonas susceptíveis de emissão de odores desagradáveis é prática comum nas instalações de bombagem e tratamento de águas residuais de média ou grande dimensão que se encontrem junto a aglomerados populacionais, zonas industriais ou turísticas. Existem numerosas tecnologias de desodorização de ar contaminado, no entanto, as mais utilizadas tanto em Portugal como noutros países são os sistemas de adsorção e os sistemas de lavagem química. O meio adsorvente habitualmente utilizado é o carvão activado, que pode ser impregnado com hidróxido de sódio para a oxidação de substâncias odoríferas. O carvão activado é eficaz na adsorção de H_2S , de compostos orgânicos e de mercaptanos. O sistema consiste em introduzir, através de um extractor, o ar contaminado num reservatório fechado onde se encontra o meio adsorvente disposto em camadas suportadas por placas perfuradas (Figura 1.2),

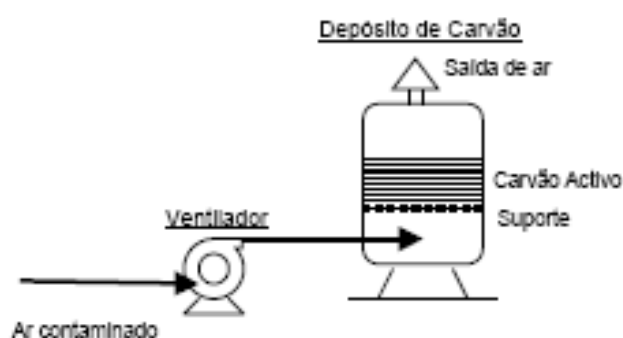


Figura 1.2 Sistema de adsorção em carvão activado (Manteigas).

1.3 Propriedades físico químicas do carvão activado

1.3.1 Estrutura física

Desde o ponto de vista estrutural, o carvão activado poder-se-á definir como um material com elevado conteúdo em carbono e elevada porosidade. A sua preparação envolve a reacção de um material precursor carbonoso com gases, e alternativamente, por adição de produtos químicos (por exemplo, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio) durante e após a fase de carbonização, tendo em vista o aumento da porosidade. A porosidade deve-se aos espaços existentes entre as diversas camadas irregulares de carbono de que o carvão é constituído. A disposição aleatória das camadas bem como o cruzamento entre elas impede o reordenamento da estrutura que caracteriza a grafite, mesmo submetendo o material a um tratamento térmico até 3000 °C. É precisamente esta característica do carvão activado a maior contribuinte para a sua propriedade mais valorizada: a estrutura porosa interna altamente desenvolvida e simultaneamente acessível aos processos de adsorção.

A superfície específica e as dimensões dos poros dependem do precursor e das condições dos processos de desvolatilização e activação. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os poros classificam-se, relativamente à sua dimensão, em:

Microporos – poros com raio menor a 1nm;

Mesoporos – poros com raio compreendido entre 1 e 25nm;

Macroporos – poros com raio superior a 25 nm.

Saliente-se que a maior parte da adsorção ocorre nos microporos (responsáveis por mais de 90% da superfície específica) no entanto, os mesoporos e os macroporos são extraordinariamente importantes, visto que são estes que facilitam o acesso das espécies que se vão adsorver (Figura 1.3) (Reinoso).

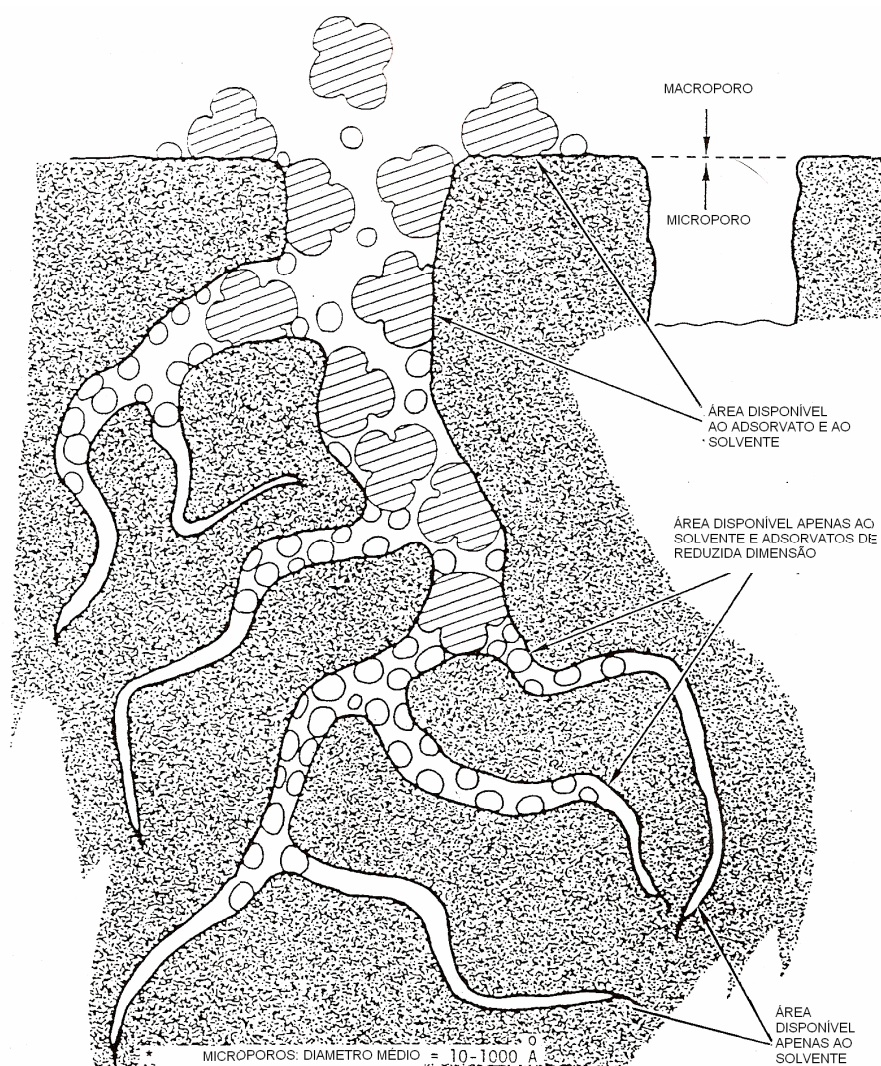


Figura 1.3 Moléculas adsorvidas nos microporos. (Davis, 1992, Adaptado)

1.3.2 Estrutura química

As propriedades adsorventes de um carvão activado não só estão definidas pela sua estrutura porosa como também pela sua natureza química. O carvão activado apresenta na sua estrutura átomos de carbono com valência insaturada, grupos funcionais (principalmente de oxigénio e azoto) e componentes inorgânicos responsáveis pelas cinzas, todos eles com um papel relevante nos processos de adsorção. Os grupos funcionais formam-se durante o processo de activação por interacção dos radicais livres da superfície do carvão com átomos de oxigénio e azoto que podem em parte provir do material precursor ou da atmosfera (Figura 1.4). Estes grupos funcionais fazem com que a superfície do carvão se torne quimicamente reactiva, afectando as propriedades adsorventes, especialmente para moléculas de carácter polar. Deste modo, o carvão activado pode ser considerado em princípio como hidrófobo, pela sua pouca afinidade com a água, o que é uma característica importante em aplicações como a

adsorção de gases em presença de humidade, ou de espécies em solução aquosa. No entanto, a presença de grupos funcionais na superfície do carvão activado possibilita que possa igualmente interagir com a água, tornando a sua superfície mais hidrófila.

A oxidação de um carvão (etapa inerente ao próprio fabrico do mesmo) resulta na formação de grupos hidroxilo, carbonilo e carboxilo que atribuem ao carvão activado um carácter anfotérico, já que se pode comportar como ácido ou como base (Reinoso). O factor determinante que fará que um carvão seja globalmente ácido ou básico dependerá tanto da concentração destes grupos, como da força como ácido ou base dos mesmos. De forma intuitiva, poder-se-á deduzir que um carvão de tipo básico seja preferível para a adsorção de compostos ácidos e que um carvão ácido seja mais adequado para adsorver compostos de carácter básico.

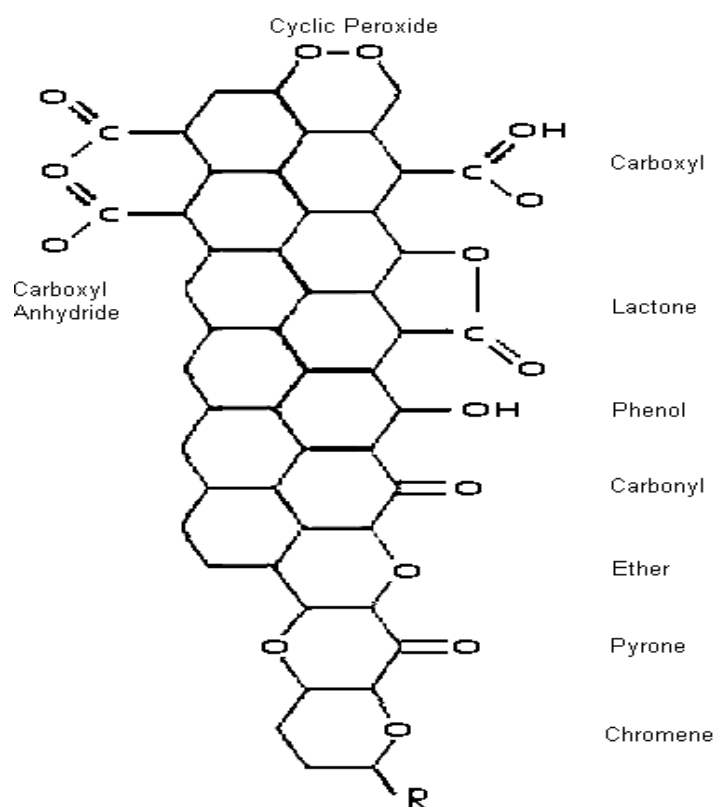


Figura 1.4 Alguns grupos superficiais de oxigénio em carvões activados (Reinoso)

1.3.3 Composição elementar

Os carvões activados comerciais têm por regra elevados teores de carbono na sua composição elementar. No entanto, esta composição varia consideravelmente segundo a matéria-prima a partir do qual foi produzido. Por exemplo, os carvões produzidos a partir de lamas biológicas

oriundas de processos de tratamento de águas, dificilmente atingem valores tão elevados quanto ao teor em carbono como os carvões produzidos a partir de carvão vegetal, devido ao facto de apresentarem teores elevados de cinzas. Teores mais elevados de carbono permitirão, à partida, a formação de carvões activados com maior capacidade adsortiva. A tabela seguinte apresenta alguns valores típicos de composição elementar para diferentes tipos de carvão activado (Chena *et al.*, 2002).

Tabela 1.2 Valores típicos da composição elementar (% peso seco) para dois tipos de carvões

| | Carbono (%) | Hidrogénio (%) | Azoto (%) | Cinza (%) |
|---|--------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Carvão activado comercial | 88 | 0,5 | 0,5 | 03-04 |
| Carvão activado produzido a partir de lamas | 39 | 2 | 4,5 | 35-40 |

1.3.4 Granulometria / formas

O carvão activado é um produto complexo, de difícil classificação, quer pelo seu comportamento quer pelas características superficiais e métodos de preparação. No entanto, é possível elaborar uma classificação geral com base nas suas características físicas, nomeadamente a forma e granulometria.

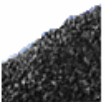


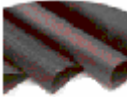

| | |
|---|--|
|  | Carvão activado granular – Partículas de forma irregular de tamanho compreendido entre 0,2 e 5 mm. Este tipo de carvão é aplicável tanto em fase gasosas como líquida. |
|  | Carvão activado em pó – Carvão pulverizado com uma granulometria predominantemente inferior a 0,18 mm. Sobretudo usado em fase líquida. |
|  | Carvão activado extrudido – Extrudido, de forma cilíndrica com diâmetros compreendidos entre 0,5 e 5 mm. Fundamentalmente usado em efluentes gasosos, devido à sua elevada resistência mecânica, condensação a baixas pressões e conteúdo de pó reduzido. |
|  | Fibras de carbono vegetal – Carvão activado em formas especiais como tecidos e fibras. |
|  | Briquetes – Carvão activado aglomerado e com forma de diversos briquetes. |

Figura 1.5 Diferentes formas de carvão activado disponíveis no mercado (ACERC)

1.3.5 Outras propriedades

Tanto as propriedades superficiais como as intrínsecas associadas ao material de base do carvão activado são função do material precursor e das condições de preparação, o que lhe confere uma grande variedade de características (Metcalf & Eddy, 2003). As duas principais formas de carvão activado comercializadas, carvão activado granular (GAC) e carvão activado em pó (PAC) apresentam diferentes parâmetros particulares (Tabela 1.3).

A densidade é um factor importante a ter em conta em aplicações específicas, nomeadamente quando existem limitações de volume do reactor. A densidade do carvão activado varia também significativamente consoante o material que lhe deu origem

O número de iodo representa uma medida da porosidade do carvão activado relativa à adsorção de iodo de uma solução. A dimensão das partículas é um importante factor, na medida em que ao afectar o comportamento do fluido que atravessa os seus interstícios, impõe perdas de carga que condicionam os gastos de energia na ventilação por bombagem (CPL).

Tabela 1.3 Comparação de alguns parâmetros fundamentais entre carvão activado granular (GAC) e carvão activado em pó (PAC) (Metcalf & Eddy, 2003)

| Parâmetro | Unidade | GAC | PAC |
|-------------------------------|-------------------|----------|----------|
| Área superficial total | m ² /g | 700-1300 | 800-1800 |
| Massa específica "bulk" | kg/m ³ | 400-500 | 360-740 |
| Densidade da partícula | kg/L | 1.0-1.5 | 1.3-1.4 |
| Dimensão média das partículas | mm (µm) | 0.1-2.36 | (5-50) |
| Dimensão efectiva | mm | 0.6-0.9 | na |
| Coeficiente de uniformidade | UC | < 1.9 | na |
| Raio médio da porosidade | Å | 16-30 | 20-40 |
| Número de iodo | | 600-1100 | 800-1200 |
| Conteúdo em cinzas | % | <8 | <6 |
| Humidade | % | 2-8 | 3-10 |

1.4 Propriedades adsortivas

Os processos de separação consistem em separar uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos que diferem entre si na sua composição. Enquanto os processos de mistura são favorecidos pela segunda lei da termodinâmica, os processos de separação são dificultados, razão pela qual estes procedimentos representam, muitas vezes, grande parte dos custos nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica. (Wey M, *et al.*, 1999).

A separação de substâncias desenvolve-se através de um agente separador de massa. No caso da adsorção, este agente encontra-se no estado sólido. É do conhecimento geral que as forças moleculares na superfície de um líquido estão sob um estado de desequilíbrio. O mesmo acontece na superfície de um sólido, onde as moléculas superficiais estão sob desequilíbrio devido ao facto de estas não terem satisfeitas todas as ligações. No sentido de compensar este

desequilíbrio, tanto as moléculas superficiais dos líquidos como as dos sólidos tendem a compensar as suas forças residuais atraindo e retendo na sua superfície gases ou substâncias dissolvidas. A adsorção é, justamente, este fenómeno de concentração de substâncias na superfície de um sólido.

Numerosos estudos sobre a adsorção de vários gases em superfícies sólidas têm revelado que as forças presentes na adsorção não são as mesmas em todos os casos. Geralmente divide-se o fenómeno de adsorção em dois tipos: adsorção física e adsorção química (Coulson e Richardson, 1982).

1.4.1 Adsorção física e adsorção química

As forças presentes na adsorção física são de natureza electrostática. Estas forças estão presentes em todos os estados da matéria: gasoso, líquido e sólido, sendo também as forças que levam os gases a condensar e a desviarem-se do seu comportamento ideal. A adsorção física é muitas vezes referida como adsorção de van der Waals. O efeito electrostático produzido pelas forças de van der Waals depende da polaridade das moléculas do sólido e do gás. As moléculas podem ser polares ou apolares em qualquer estado, dependendo apenas da sua estrutura química. As moléculas polares possuem maior concentração de carga negativa numa parte da nuvem e maior concentração positiva noutro extremo. Esta separação de cargas é denominada como dipolo permanente. A água é um exemplo de substância polar. As substâncias apolares têm ambas as cargas no centro estando a carga electrónica uniformemente dividida. A maioria dos compostos orgânicos é apolar devido à sua simetria.

A adsorção física pode ter origem em três diferentes efeitos: orientação, dispersão e indução. Para moléculas polares, a atracção entre elas ocorre devido ao efeito da orientação. Este efeito deve-se às forças de atracção que ocorrem entre os dipolos de duas moléculas polares. A área negativa de uma é atraída pela área positiva da outra. Um exemplo deste tipo de adsorção é a remoção de vapor de água (polar) num fluxo gasoso usando sílica gel (polar).

A adsorção de uma molécula de um gás apolar por uma superfície apolar explica-se pelo efeito de dispersão. Este é baseado no facto de que apesar das substâncias apolares não possuírem um dipolo permanente, têm contudo um dipolo flutuante ou oscilatório. Os dipolos flutuantes são resultado de cargas momentâneas na distribuição da nuvem electrónica em torno do núcleo atómico. Essa nuvem pode sofrer deformação por acção externa, como o aumento de pressão ou diminuição de temperatura, provocando, então, uma distribuição desigual de cargas, o que faz com que surja um dipolo. O dipolo instantâneo induz a polarização de uma molécula vizinha, provocando uma atracção mútua, ainda que leve. A denominação de “efeito de dispersão” provém do facto dos dipolos oscilatórios dispersarem luz. A adsorção de vapores orgânicos em carvão activado é um exemplo de atracção molecular apolar.

A atracção entre uma molécula com dipolo permanente e uma molécula apolar é causada pelo efeito de indução. Uma molécula com um dipolo permanente pode induzir ou polarizar uma molécula apolar quando estas entram em contacto. A energia deste efeito é determinada pela capacidade de polarização da molécula apolar. O efeito de indução é contudo, muito pequeno quando comparado com os efeitos de orientação e dispersão. Por conseguinte, nos sistemas de adsorção usam-se substâncias polares para remover contaminantes polares e adsorventes apolares para remover substâncias apolares (Mycook, 1995).

Energeticamente, a adsorção física pode comparar-se à condensação, sendo geralmente um processo exotérmico (Lin e Teng, 2002). A energia libertada durante o processo de adsorção física é comparável com calor latente de condensação (2-20 kJ/mol).

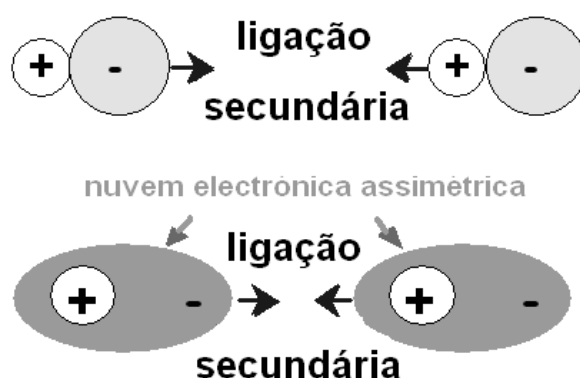


Figura 1.6 Representação esquemática de ligações dipolo permanente e dipolo induzido
(Wiley, 1979, adaptado)

A adsorção química resulta de uma interacção química entre o sólido adsorvente e a substância adsorvida. Os adsorventes usados na adsorção química tanto podem ser substâncias puras como mistura químicas depositados num material inerte servindo de suporte. Um exemplo do primeiro caso é o uso de fragmentos de óxido de ferro puro para adsorção de gases de H_2S , enquanto do segundo poder-se-á referir a remoção vapores de mercúrio fazendo uso do carvão activado impregnado com enxofre.

Todos os processos conhecidos de adsorção são exotérmicos, quer sejam de natureza física ou química, visto que as moléculas do gás transferem a sua energia cinética de movimento para o adsorvente na forma de calor. Na adsorção química, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza que o calor envolvido nas reacções, geralmente, entre 200 e 840 kJ/mol.

As moléculas que são adsorvidas quimicamente são muitas vezes difíceis ou impossíveis de remover do leito adsorvente, ao invés das moléculas adsorvidas no estado físico que podem ser facilmente removidas por aumento da temperatura ou diminuição da pressão.

Resumindo:

- 1- A adsorção química é um processo mais selectivo na escolha de um gás susceptível de estabelecer uma ligação química com o adsorvente.
- 2- A adsorção química é interrompida quando todos os sítios da superfície do adsorvente tenham sofrido uma reacção, fazendo com que só seja possível a formação de uma única camada de moléculas adsorvidas à superfície. Pelo contrário, pela natureza das forças de van der Waal, a adsorção física permite várias camadas de moléculas adsorvidas.

Por estas e outras razões a adsorção química não é muito comum nos sistemas de controlo de poluição do ar. Um sumário das características da adsorção química e física é apresentado na Tabela 1.4

Tabela 1.4 Sumário das características da adsorção química e física

| Adsorção Química | Adsorção Física |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Calor libertado ≈ 500 kJ/mol | Calor libertado ≈ 10 kJ/mol |
| Formação de um composto químico | Interacção dipolar |
| Desadsorção difícil | Desadsorção fácil |
| Recuperação do adsorvato difícil | Fácil recuperação do adsorvato. |

1.4.2 Isotérmicas de adsorção

As primeiras aplicações práticas que utilizavam a adsorção envolviam líquidos e sólidos. Contudo, a maior parte das teorias de adsorção foram desenvolvidas em relação a sistemas gás-sólido, fundamentalmente devido ao facto de estes serem experimentalmente mais simples de analisar (Coulson e Richardson, 1982).

A quantidade de adsorvato que o adsorvente consegue reter varia, entre muitos factores, com a concentração do meio nesse adsorvente. De facto, há ainda interesse em muitas situações, e são conhecidos alguns modelos que traduzem o equilíbrio na distribuição de algumas substâncias entre a fase fluida e o sólido.

Em 1940 foi proposta uma classificação de isotérmicas conhecidas, a qual consistia em cinco formas apresentadas (Figura 1.7)

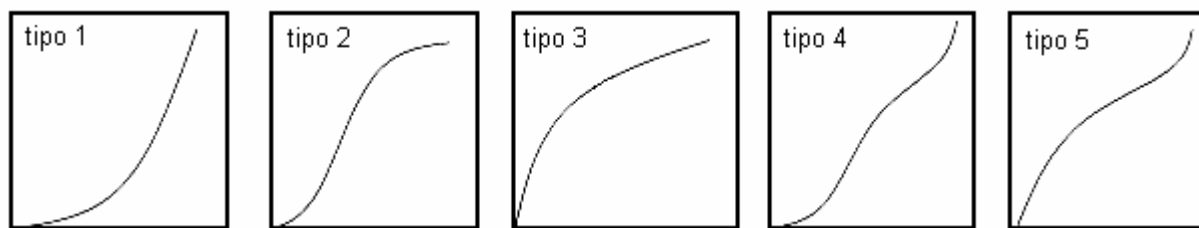


Figura 1.7 Formas das isotérmicas de adsorção (pressão parcial de adsorvato em função da massa de adsorvato no adsorvente)

As isotérmicas de tipo 1 alcançam o valor máximo de adsorção sem inflexões e são características de carvões activados contendo elevada microporosidade. O gradiente da parte inicial da isotérmica é indicativo das dimensões da microporosidade, ou seja, quanto maior é a inclinação do gráfico, maior é a largura média dos microporos. As isotérmicas do tipo 2 apresentam uma inflexão para uma pressão parcial do adsorvato de cerca de 0,1 e outra a partir de 0,9, onde a extensão da adsorção se processa rapidamente. Estas isotérmicas descrevem a adsorção em superfícies abertas com formação de várias camadas de adsorvato na fase final do processo. As isotérmicas do tipo 3 são características de adsorção em locais com pouco potencial adsorptivo, como é o caso da adsorção em superfícies de polímeros orgânicos. As isotérmicas do tipo 4 assemelham-se às do tipo 2, mas em vez de a adsorção ocorrer numa superfície aberta e a uma pressão parcial elevada, a adsorção ocorre antes nos mesoporos. As isotérmicas do tipo 5 são aquelas em que a energia envolvida no processo é menor e ocorre em sólidos de superfícies sólidas homogéneas, (Reinoso e Marsh, 2006)

Apenas os sistemas gás-sólido proporcionam exemplos de todas as formas e nem todas ocorrem frequentemente. Não é possível prever a forma de uma isotérmica para um dado sistema, mas verificou-se que algumas formas estão muitas vezes associadas com propriedades especiais do adsorvente ou do adsorvato. O carvão activado com porosidade de algumas moléculas de diâmetro origina quase sempre uma isotérmica do tipo 1 (Coulson e Richardson, 1982).

As isotérmicas do tipo de Langmuir (tipo 1) são frequentemente utilizadas em aplicações práticas. A isotérmica de Langmuir foi derivada de considerações racionais sendo definida pela seguinte expressão:

$$X_e = \frac{abY_e}{1+bY_e} \quad (1.1)$$

Na última equação, “ X_e ” representa a massa de adsorvato por massa de adsorvente e “ Y_e ” corresponde à razão mássica de adsorvato na fase gasosa; “ a ” e “ b ” são constantes empíricas. A isotérmica de adsorção de Langmuir foi desenvolvida assumindo:

- (1) Um número fixo de espaços disponíveis para a adsorção na superfície do adsorvente

(2) A reversibilidade da adsorção

O equilíbrio é atingido quando a velocidade de adsorção das moléculas iguala a velocidade de desadsorção. A velocidade a que o processo de adsorção se desenrola é proporcional a uma força motriz. Esta força corresponde à diferença entre a quantidade adsorvida num determinado instante e a quantidade que podia ser adsorvida na concentração presente. Esta diferença é nula na situação de equilíbrio. Outras equações que são muitas vezes usadas para descrever dados experimentais de equilíbrio foram desenvolvidas por Freundlich, Brunnauer, Emmet e Teller (isotérmica BET) contudo, a isotérmica de Freundlich é a mais comum e também muito utilizada para descrever as características do carvão activado usado no tratamento de águas residuais. Em 1912, Freundlich, desenvolveu a seguinte expressão empírica.

$$X_e = K_f Y_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.2)$$

Nesta equação “1/n” corresponde ao parâmetro de intensidade de Freundlich e “K_f” denomina-se por factor de capacidade de Freundlich. A US EPA (United States Environmental Protection Agency) calculou isotérmicas de adsorção para inúmeros compostos tóxicos, apresentando uma gama de valores bastante ampla para o factor de capacidade de Freundlich (Ex. 140000 para o Bifenil policlorado e 6,8x10⁻⁵ para p N-Dimetilnitroamina). (Metcalf & Eddy, 2003).

1.4.3 Cinética de adsorção

A transferência de massa entre fases durante o processo de adsorção é controlada (limitada) por um ou mais passos difusionais e cinéticos, que ocorrem em série e/ou em paralelo, nomeadamente devido aos seguintes fenómenos:

- difusão através do filme gasoso envolvendo as partículas de adsorvente;
- difusão do adsorvato (poluente) no interior dos poros;
- adsorção efectiva na superfície interna dos poros.

No caso de se tratar de um fenómeno físico, a velocidade de adsorção efectiva é geralmente muito rápida. No caso de adsorção química poderá ser necessário conhecer ainda a cinética da reacção química (Froment e Waugh 1999).

Muitas equações destinadas a descrever os processos de adsorção têm sido desenvolvidas no campo experimental e teórico. A equação de Langmuir foi umas das primeiras e também será a que descreve o processo com maior simplicidade. Para a sua correcta aplicação é necessário considerar vários pressupostos, nomeadamente:

- a não existência de interacção entre as moléculas adsorvidas,
- superfícies lisas e com uma capacidade adsortiva uniforme,

- existência de uma única camada molecular de adsorvato.

1.5 Preparação de carvão activado

O processo simplificado de fabrico de carvão activado envolve os seguintes passos:

- selecção de materiais de origem,
- desvolatilização,
- activação.

As condições devem ser cuidadosamente controladas para que se alcance as características químicas e físicas que a especificidade da aplicação exige (Yang, 2003).

1.5.1 Materiais de origem

O carvão activado é produzido através de matérias-primas que têm na sua constituição grandes quantidades de carbono, como por exemplo madeira, turfa, coque de petróleo, casca de coco ou caroços de fruta. Geralmente, o carvão activado comercial é preparado a partir de carvões minerais como a antracite, lenhite ou hulha ou através de carvões betuminosos. A matéria-prima deve apresentar uma estrutura porosa homogénea de modo a possibilitar uma elevada capacidade adsorptiva quando activada. A partir do material primário é possível transformar a sua porosidade mediante o processo de activação. Este processo pode ser conseguido por duas vias distintas, física e química.

O carvão activado é um material extremamente eficaz e largamente usado tanto na purificação de água para consumo humano como no tratamento de águas residuais. Apesar da proliferação do uso do carvão activado, a adsorção por via deste material permanece um processo relativamente dispendioso. O uso de carvões activados de grande qualidade, altamente estruturados e baseados em matérias-primas não renováveis e relativamente caras como o carvão, não é justificável na maioria das aplicações de controlo de poluição. Este facto levou a que, nos últimos anos, se tenha investido fortemente na investigação sobre a produção de carvão activado a partir de uma vasta gama de resíduos, principalmente oriundos da indústria e da agricultura.

Resíduos de petróleo, de jornais e de um vasto número de produtos agrícolas, incluindo sabugo de milho, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, casca de nozes, materiais de linho e rolhas de cortiça foram transformados com sucesso em carvões activados à escala laboratorial.

O processo de carbonização, de lamas biológicas geradas durante as operações de tratamento de águas residuais foi também estudado, usando diversos agentes químicos e sob várias

condições tendo os sólidos resultantes obtido áreas superficiais na gama de 100-400 m²/g (Martin *et al.*, 2003)

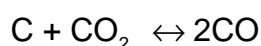
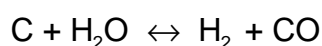
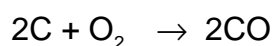
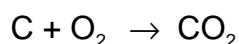
1.5.2 Desvolatilização

No processo de desvolatilização, o precursor é submetido a elevadas temperaturas (cerca de 800°C), na ausência de ar e em ambientes inertes como azoto. A desvolatilização assegura a eliminação da maioria das substâncias voláteis, formando-se um resíduo com um elevado conteúdo em carbono e uma percentagem reduzida de cinza, que será posteriormente submetido à activação. Durante a desvolatilização, a saída dos gases e vapores produz uma porosidade rudimentar no material carbonizado, que se desenvolverá muito mais no processo de activação.

A desvolatilização provoca uma redução de massa e volume, resultado da libertação de compostos simples (H₂O, CO₂, CO), compostos orgânicos voláteis (hidrocarbonetos, álcoois e cetonas) e complexos (alcatrões), mas aumenta o conteúdo em cinzas.

1.5.3 Activação física

Apesar da sua denominação ser “activação física”, este processo ocorre por reacção química dum agente de activação (um oxidante pouco agressivo) com o carbono do material que está a ser activado. Este tipo de activação engloba várias etapas. Por vezes são necessários determinados pré tratamentos como moagem e crivagem para se obter um tamanho adequado do precursor. A activação propriamente dita pode ser um processo totalmente independente da desvolatilização ou decorrer no seguimento desta. Consiste em fazer reagir o agente de activação com os átomos de carbono da matéria desvolatilizada, que está a ser activada e que vai corroendo progressivamente o material carbonizado, gerando poros e aumentando a porosidade até transformá-lo num carvão activado. Os agentes de activação mais comuns são: oxigénio (escala industrial), ar, vapor de água (o mais usado) e CO₂. Estes agentes dão lugar às seguintes reacções químicas que eliminam átomos de carbono, produzindo assim a porosidade.



No processo de gasificação é necessário promover uma oxidação suave, por exemplo, através de CO₂ e vapor de água devido ao facto de a taxa intrínseca de reacção de superfície ser muito mais lenta que a taxa de difusão de poros

O processo de activação ocorre usualmente em leito fixo. No entanto, recentemente, tem-se registado um incremento do uso de leitos fluidos. A activação física é utilizada principalmente na preparação de carvões activados destinados à adsorção de gases (Wua M. *et al.*, 2005).

1.5.4 Activação química

A activação química envolve uma reacção química entre o precursor e um agente químico de activação. Neste caso, a activação costuma ter lugar numa única etapa, a temperaturas que podem variar entre 450 e 900°C. Não obstante, neste tipo de activação, é necessária uma etapa posterior de lavagem do carvão activado para eliminar os vestígios do agente de activação. Existem numerosos compostos que podem ser usados como agentes de activação. No entanto, os mais usados industrialmente são o cloreto de zinco (ZnCl_2), o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o hidróxido de potássio (KOH). A activação química com ZnCl_2 foi o método mais usado até 1970, especialmente para a activação de resíduos de madeira. Actualmente, o seu uso foi restringido devido aos problemas ambientais que provoca. Todavia, em alguns países como a China, continua a usar-se este método para produzir carvão activado.

Na activação química o H_3PO_4 substituiu quase totalmente o ZnCl_2 , sendo os resíduos florestais (madeira, casca de coco, caroços de azeitonas, etc.) os precursores mais usados neste tipo de activação. A activação com H_3PO_4 implica as seguintes etapas (Reinoso, 2006):

- moagem e classificação do material;
- mistura com o precursor (reciclado ou fresco);
- tratamento térmico em atmosfera inerte entre 100 e 200°C, mantendo a temperatura aproximadamente durante uma hora, seguido de um novo tratamento térmico até 400 – 500 °C, mantendo esta temperatura por cerca de uma hora;
- lavagem, secagem e classificação do carvão.

1.5.5 Regeneração de carvão activado

A nível industrial, após a saturação do carvão activado com os compostos adsorvidos poderá ser interessante a regeneração deste, mediante uma série de processos tendo em vista a recuperação do seu estado original. As vantagens da regeneração são, principalmente, a redução do custo para o cliente e dos problemas resultantes da eliminação e de armazenamento do material usado. A regeneração pode-se realizar “*in situ*”, na própria instalação do utilizador, ou mais frequentemente nos sistemas de regeneração dos próprios fabricantes.

O método mais simples de regeneração é a desadsorção das substâncias por tratamento térmico ou por desgasificação. O procedimento mais comum é fazer passar uma corrente de vapor de água sobreaquecido, ou de um gás inerte, a alta temperatura através do leito de

carvão. Esta é a base do processo de recuperação de solventes e do sistema PSA (*pressure swing adsorption*) utilizado na separação de misturas de gases. Em alguns casos, a regeneração leva-se a cabo nas condições de activação para decompor e desadsorver as substâncias, sendo na prática uma reactivação. Ainda que qualquer tipo de forno seja adequado para a regeneração, os modelos preferidos para a maioria das indústrias são os de soleira múltipla ou rotativos. Sendo tecnicamente possível regenerar qualquer tipo de carvão activado, a regeneração deste material está restringida ao carvão activado granular, devido ao seu custo mais elevado e também porque no caso do carvão activado em pó as perdas de material são demasiado elevadas (Reinoso, 2006).

1.6 Revisão bibliográfica

Questões económicas e de gestão de resíduos têm potenciado o crescente interesse no desenvolvimento de carvões activados a partir de materiais precursores alternativos. Diversas investigações têm sido feitas neste campo, nomeadamente no aproveitamento de lamas biológicas provenientes de estações de tratamento de águas para preparação de materiais adsorventes.

Com o objectivo de produzir adsorventes de carbono para tratamento de efluentes industriais, Rio S. *et al.*, em 2006, estudaram a activação física com vapor de lamas biológicas provenientes de uma ETAR em Nantes (França). Este trabalho visava a optimização das condições de carbonização e activação sobre as características físico-químicas e adsorptivas dos materiais adsorventes produzidos. A carbonização foi efectuada num forno vertical, durante 1 hora, a temperaturas entre os 400°C e os 1000°C para aumentar a área superficial específica BET, o aumento da microporosidade e do número de grupos funcionais na superfície do carvão. Verificou-se que estes parâmetros são potenciados pelo aumento da temperatura. A área específica variou desde os 20 até aos 96 m²/g no intervalo de temperaturas analisado. Foi seleccionada uma temperatura intermédia de 600°C para se obter uma área específica razoável (60m²/g) e simultaneamente um bom rendimento mássico. As condições de activação foram optimizadas em termos da temperatura (750-850°C) e duração (30-90min) O processo de activação mostrou ser fundamental para o aumento da porosidade e das características adsorventes do material. Atingiram-se áreas específicas de 230 m²/g e capacidades adsorptivas de equilíbrio de 50 e 80 mg/g para o fenol e cobre, respectivamente. A adsorção de compostos orgânicos e de compostos corantes pode estar relacionado, respectivamente, com as propriedades da micro e mesoporosidade. A eficiência da adsorção do cobre é devida a um mecanismo de troca iónica como o demonstrado pela troca com os iões Ca²⁺ contidos na matéria-prima. Finalmente, relativamente à economia do processo, este tratamento mostrou ter

um custo mais elevado do que a aplicação directa das lamas em solos agrícolas, no entanto mostrou ser competitivo relativamente ao processo de incineração.

Xiaoge Chena, *et al.*, em 2002, investigaram as propriedades físicas e químicas do carvão activado preparado a partir de lamas biológicas, tendo em vista a percepção básica da sua estrutura. O carvão activado foi preparado activando lamas biológicas anaeróbias com uma solução 5 M de ZnCl_2 , pirolizando-as posteriormente a 500°C durante duas horas, sob um caudal constante de azoto atmosférico. As propriedades investigadas neste estudo incluíram a área superficial, a distribuição da porosidade, a sua composição elementar, conteúdo em cinzas, características químicas e morfologia física da superfície. Foi também analisada a capacidade adsortiva do fenol e do tetracloreto de carbono. Os resultados indicaram que o carvão activado preparado nestas condições possui consideráveis áreas superficiais de microporos e mesoporos e uma alta capacidade adsortiva para o fenol e para o tetracloreto de carbono. Comparativamente com os carvões activados comerciais, apresentam distintas propriedades físicas e químicas.

J.H Jay, *et al*, em 2001, desenvolveram um método experimental que consistia na determinação das condições óptimas de preparação de carvão activado a partir lamas biológicas de digestão anaeróbia com adição de casca de coco. As variáveis presentes nas condições de preparação envolviam a concentração das soluções de ZnCl_2 , temperatura e velocidade de aquecimento, tempo de activação e a razão de mistura lamas / casca de coco. A área superficial, a distribuição de porosidade e a capacidade adsortiva de uma solução aquosa de fenol foram os parâmetros analisados e comparados. Os resultados experimentais revelaram que baixas concentrações da solução de ZnCl_2 tendiam a incrementar a microporosidade do produto final. A temperatura tem um importante impacto na área superficial, na distribuição de porosidade e na capacidade adsortiva do fenol. O tempo de activação e a velocidade de aquecimento demonstraram ter um impacto insignificante. O efeito do aumento da proporção de casca de coco na mistura revelou-se fundamentalmente no aumento da microporosidade. Do ponto de vista da área BET as condições óptimas de preparação foram o uso do agente de activação ZnCl_2 com uma concentração 5 M seguido da pirólise. Nestas condições foi obtido um carvão activado com área BET de $867,61 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Mendez *et al.* em 2005, elaboraram um estudo em que se conduziu a pirólise de 10 lamas biológicas (5 anaeróbias e 5 aeróbias) provenientes da região de Madrid durante 1h a 450°C . Posteriormente, foi realizada uma meticulosa caracterização das lamas com o objectivo de estudar a influência das suas propriedades no processo de pirólise. As lamas anaeróbias e aeróbias com um conteúdo superior de carbono (38,6 e 43,3 % em massa, respectivamente) foram seleccionadas para preparar adsorventes com forte conteúdo em carbono. Estes dois materiais foram activados a 275°C para incrementar as suas propriedades, passando a área

BET destes materiais de 38,6 para 102 m²/g para as lamas aeróbias, e de 81 para 105 m²/g para as lamas anaeróbias. Estes resultados demonstram que a pirólise de lamas usando temperaturas reduzidas e activação com ar poderá ser uma interessante alternativa, conduzindo a processos de síntese de adsorventes, económica e ambientalmente aceitáveis.

1.7 Objectivos do trabalho

A presente dissertação visa a reunião, compilação e análise de dados experimentais obtidos no âmbito de um estudo comparativo sobre a preparação de carvões activados produzidos a partir de diferentes precursores, realizado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (2001-2005). De modo sucinto, o presente trabalho, tem como objectivos:

- A preparação de carvões activados a partir de lamas biológicas de ETAR de diferentes proveniências e de carvão vegetal em diferentes condições de tempo e temperatura de activação, agente de activação e granulometria;
- O estudo do efeito do tratamento sobre as propriedades físicas/composição elementar do carvão ao longo do processo;
- O ensaio e a avaliação comparativa da capacidade adsortiva e da cinética de adsorção dos diferentes carvões preparados;
- A determinação das características de adsorção dos diferentes carvões (parâmetros das isotérmicas e da cinética de adsorção)

2 Metodologia da preparação laboratorial do carvão activado

2.1 Introdução

Este estudo visa compreender o efeito de algumas variáveis na preparação de carvão activado. Para o caso, foram analisados os resultados das capacidades adsorptivas de carvões activados produzidos a partir de lamas secundárias oriundas de estações de tratamento de águas residuais e também de carvão vegetal. Foram realizados ainda testes com carvão activado comercial para se obter um termo de comparação. Pretende-se ainda determinar um modelo cinético para os diversos carvões estudados. Neste contexto, foi construída e operacionalizada uma instalação laboratorial para preparação de carvões activados num reactor de leito fixo por activação com CO_2 ou H_2O . A avaliação da capacidade adsorptiva foi realizada com um reactor especialmente desenvolvido para o efeito. Este equipamento dispõe de um sistema de controlo e aquisição automática de dados, que incluiu a construção de uma unidade de comando e controlo (UCC) com capacidade para monitorizar o caudal de gás e controlar a temperatura de diferentes dispositivos, nomeadamente:

- na preparação de vapor de água e de n-hexano;
- no reactor de adsorção;
- em diversas mangas de aquecimento associadas ao transporte de gases com o fim de evitar a respectiva condensação.

2.2 Materiais utilizados

2.2.1 Lamas biológicas

2.2.1.1 Enquadramento

As lamas biológicas são um resíduo proveniente do tratamento de águas residuais. Nas últimas décadas tem-se verificado um aumento da produção destas lamas directamente proporcional ao aumento do consumo de água e às ligações das redes de esgotos às estações de tratamento de água residuais (ETAR). A tendência futura será ainda para um maior incremento da produção de lamas a nível mundial. A produção actual na União Europeia ronda os 6,5 milhões de toneladas por ano (Mendez *et al.*, 2005). As lamas resultantes das operações de tratamento de águas residuais apresentam, frequentemente, materiais sob a forma de suspensões, contendo 0,25 a 12 % (massa) de sólidos.

Os usos convencionais a que se destinam as lamas incluem a aplicação em solos agrícolas (60%), deposição em aterro (20%) e incineração (17%) (Rio *et al*, 2005b). A aplicação directa em solos cultivados está limitada pela concentração de metais poluentes presentes nas lamas. Nos últimos anos a solução mais utilizada tem sido a deposição das lamas em aterros. No entanto, esta solução não é sustentável devido à crescente pressão na ocupação de espaço nos aterros, custos mais altos e padrões do ambiente mais exigentes especialmente a nível europeu. A combustão deste material exige também um controlo rigoroso das emissões poluentes de compostos voláteis gerados durante o processo.

Estima-se que em Portugal, no ano de 2005, a produção de lamas residuais urbanas tenha atingido as 160 toneladas por dia. A maioria destas lamas tem vindo a ser depositada em aterro, contribuindo assim para a diminuição do tempo da sua vida útil e contrariando directivas comunitárias (Naturlink).

Geralmente, a preparação de carvões activados produzidos através da pirólise de lamas biológicas permite obter materiais com uma área superficial de 100 a 400 m²/g podendo ser usados como adsorventes económicos em aplicações convencionais. Usualmente, na preparação destes carvões através de activação química usa-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) (1:1 percentagem mássica) e outros minerais ácidos (por exemplo ZnCl₂) que são usados com o intuito de aumentar a sua área superficial. Contudo, estes métodos podem produzir uma quantidade elevada de resíduos ácidos e compostos metálicos, que não são aceitáveis do ponto de vista ambiental. Por este motivo, o uso de ácidos minerais não se tem revelado atractivo, optando-se nos últimos anos pelo desenvolvimento de carvões activados fisicamente (Mendez. *et al.*, 2005).

Apesar de todas as limitações referidas, as lamas biológicas provenientes de ETAR têm sido apontadas como um interessante material precursor para fabrico de carvão activado, quer a nível de disponibilidade, quer a nível económico.

2.2.1.2 Preparação das amostras

Foram utilizadas três amostras de lamas biológicas resultantes do tratamento biológico (secundárias) provenientes de ETAR de indústria do papel e da indústria de curtumes.

Todas as amostras foram secas, primeiro ao ar livre estendidas durante cerca de uma semana e depois numa estufa a 60° C até o que o peso fosse constante para garantir condições idênticas.

Posteriormente as amostras foram crivadas com malhas de 1,0; 1,4; 2,0; 2,8 e 4,0 mm. As amostras LA foram trituradas num moinho de martelos não sofrendo trituração manual. As lamas LC e LF foram trituradas e homogeneizadas diariamente

As amostras secas (e posteriormente desvolatilizadas e activadas) foram sempre armazenadas em sacos de plástico transparentes de polietileno, hermeticamente fechados e identificados (Mota e Monteiro, 2002)

2.2.2 Carvão vegetal

2.2.2.1 Preparação das amostras

Adquiriu -se cerca de 10 kg deste material, no comércio local (Figura 2.1) sendo posteriormente triturado num moinho de martelos e preparando-se várias granulometrias, através da crivagem com malhas de 1,0; 1,4; 2,0; 2,8 e 4,0 mm. O processo de preparação das amostras a partir de carvão vegetal envolveu os mesmos passos que as amostras de lamas biológicas. A avaliação feita da textura evidenciou ter sido preparado a partir de madeira do género *Quercus*.



Figura 2.1 Imagem do carvão vegetal utilizado

2.2.3 Carvão activado comercial

O carvão activado comercial (Merck ART 9624, de granulometria 0,5-1,0 mm) foi adquirido no mercado tendo em vista servir de modelo de comparação com as amostras preparadas em laboratório. Este carvão foi usado tal e qual.

2.3 Identificação de amostras

As amostras foram identificadas segundo o material de origem e as respectivas condições de processamento, segundo a seguinte metodologia:

i) Quanto ao material precursor:

LF – Lamas biológicas de ETAR de uma indústria 1 de pasta de papel;

LC – Lamas biológicas de ETAR de uma indústria 2 de pasta de papel;

LA – Lamas biológicas de ETAR de uma indústria de curtumes;

CV – Carvão vegetal;

CM – Carvão activado comercial

ii) Quanto à granulometria:

- <1,0- Partículas com diâmetro menor que 1 mm;
- 1,0- Partículas com diâmetro compreendido entre 1,0 e 1,4 mm;
- 1,4- Partículas com diâmetro compreendido entre 1,4 e 2,0 mm;
- 2,0- Partículas com diâmetro compreendido entre 2,0 e 2,8 mm;
- 2,8- Partículas com diâmetro compreendido entre 2,8 e 4,0 mm;
- 4,0- Partículas com diâmetro superior a 4,0 mm.

iii) Quanto à última etapa que o processo sofreu:

- S – Secagem a 60°C;
- D – Desvolatilização;
- A – Activação.

No caso das amostras que sofreram activação, após a designação “A” estão indicados a temperatura, o agente e o tempo de activação

iv) Quanto ao agente de activação,

- CO₂ – Carvão activado com CO₂;
- H₂O – Carvão activado com H₂O.

v) Tempo de activação

- 1h – Carvão activado durante uma hora.
- 2h – Carvão activado durante duas horas.
- 4h – Carvão activado durante quatro horas.

As amostras foram rotuladas utilizando em primeiro lugar as siglas referentes à proveniência, seguido da nomenclatura referente à granulometria e ao processo sofrido e por fim com as siglas do agente de activação, tempo de activação e temperatura de activação, no caso da amostra ter sofrido activação.

Doravante as amostras serão identificadas de acordo com o modelo dos seguintes exemplos:

LC 1,0 D – Lamas LC secas com diâmetro compreendido entre 1,0 e 1,4 mm que sofreram desvolatilização.

CV 2.0 mm A H₂O 900°C, 2h – Carvão vegetal com diâmetro compreendido entre 2.0 e 2.8 mm, seco, desvolatilizado e activado a 900°C durante 2 horas, com vapor de água.

2.4 Desvolatilização

2.4.1 Descrição do equipamento e do processo

A desvolatilização do material foi conduzida num reactor de leito fixo, realizando-se o mesmo processo para todas as amostras ensaiadas. O reactor é construído em aço refractário, com um diâmetro externo de 7,7 cm e um diâmetro interno de 6,6 cm com uma altura total de 92 cm correspondendo a uma altura útil de aquecimento de cerca de 20 cm. Para o efeito dispunha-se de um forno eléctrico com cerca de 2,5 kW de potência para o aquecimento do reactor. Este forno era controlado por um controlador-programador de temperatura Shimaden SR25. O reactor dispunha de um termopar posicionado junto ao material a tratar para monitorização da temperatura.

Antes de se proceder à instalação do reactor no forno colocavam-se as partículas do material a desvolatilizar, previamente pesadas (correspondendo a um volume de cerca de 200 ml), entre duas rodela de lã de caulino, sensivelmente a meia altura do reactor. Seguidamente o reactor era fechado e inserido no forno, estabelecendo-se em seguida as ligações ao gás de arraste e da drenagem de gases e líquidos libertados. O aquecimento do reactor era efectuado de acordo com o programa de aquecimento gradual por patamares de temperatura dado na Tabela 2.1. A operação do sistema foi efectuada através de um sistema informático de controlo e de aquisição de dados (Figueiredo e Fonseca, 2005).

Tabela 2.1 Duração da exposição da amostra às várias temperaturas para desvolatilizar.

| Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|------------------------|-----------------------------|
| 30 | 200 |
| 30 | 300 |
| 30 | 350 |
| 30 | 450 |
| 30 | 550 |
| 30 | 650 |
| 320 | 100 |

Durante toda a operação fez-se passar pelo reactor um caudal de azoto de cerca de 0,3 l/min. O azoto cria uma atmosfera inerte evitando a entrada de oxigénio e promovendo o arraste dos produtos de desvolatilização do material. No final desta etapa, o reactor e o forno foram arrefecidos, sempre em atmosfera inerte, procedendo-se finalmente à descarga do material desvolatilizado.

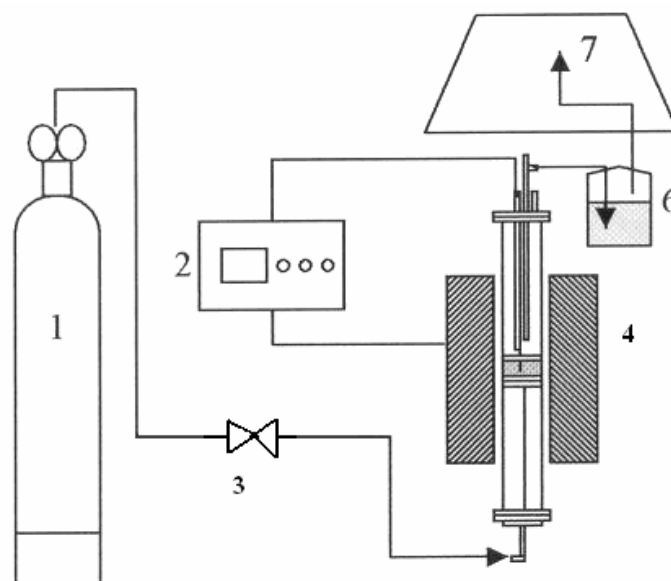


Figura 2.2- Esquema da montagem experimental da etapa de desvolatilização:

Legenda (1) Garrafa de azoto; (2) Controlador programador de temperatura; (3) Válvula de regulação de caudal de gás; (4) Forno; (5) Reactor; (6) Frasco de recolha do condensado (7) Hotte de exaustão dos gases.

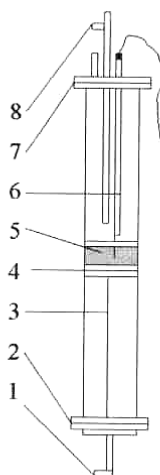


Figura 2.3 Esquema do reactor em aço utilizado.

Legenda: (1) Entrada do gás de arraste; (2) Flange inferior e placa difusora; (3) Haste de apoio; (4) Suporte da amostra; (5) Amostra; (6) Termopar; (7) Flange superior e placa de topo; (8) Dreno de saída dos gases e vapores.

2.5 Activação

2.5.1 Variáveis ensaiadas

A avaliação do efeito das diferentes variáveis operatórias a que os materiais são submetidos é importante do ponto de vista das possíveis aplicações a dar aos materiais como também da economia geral do processo. As variáveis que foram sujeitas a estudo para efeito da avaliação da capacidade adsortiva foram a origem do material precursor, o agente de activação, o tempo e a temperatura de activação

Durante a activação, não foi tida em conta a granulometria dos vários materiais, pois em estudos anteriores foi verificado que esta não influencia significativamente a capacidade adsortiva (Almeida C. e Bastos D., 2004). Assim, nos gráficos e nas tabelas que se seguem, a apresentação da granulometria tem somente um valor indicativo. A Tabela 2.2 ilustra a gama de estudo das várias variáveis durante a activação, em função do material precursor.



Figura 2.4 Reactor de activação dentro do forno (Pereira e Farinha, 2003)

Tabela 2.2 Mapa das vários ensaios a que as várias amostras foram sujeitas no processo de activação

| Material | Agente de activação | Tempo (h) | Temperatura (°C) | dp (mm) |
|----------|---------------------|-----------|------------------|---------|
| LC | CO ₂ | 2 | 700 | 2 |
| | | | 850 | 2 |
| | H ₂ O | 2 | 850 | 2 |
| | | | 900 | 2 |
| | | 4 | 850 | 2 |
| | | | 900 | 2 |
| LF | H ₂ O | 1 | 950 | 2 |
| | | 2 | 700 | 2 |
| | | | 900 | 2 |
| | CO ₂ | 2 | 900 | 2,8 |
| CV | CO ₂ | 0,25 | 750 | 1 |
| | | | 850 | 1 |
| | | | 900 | 1 |
| | | 1 | 750 | 1 |
| | | | 850 | 1 |
| | | | 900 | 2 |
| | | 4 | 750 | 2 |
| | | | 900 | 2 |
| | | | 950 | 2 |
| | H ₂ O | 1 | 750 | -- |
| | | | 850 | 2 |
| | | | 900 | 2,8 |
| | | 2 | 850 | 2 |
| | | | 900 | 2,8 |
| | | | 950 | 2,8 |
| | | 4 | 850 | 2 |
| | | | 900 | 2 |
| | | | 950 | 2,8 |
| LA | CO ₂ | 2 | 700 | -- |

2.5.2 Descrição do processo e do equipamento utilizado

2.5.2.1 Activação com vapor de água

O procedimento de carregamento do reactor para a activação com vapor de água foi semelhante ao efectuado na desvolatilização usando, no entanto, um volume de amostra mais pequeno (aproximadamente 50 ml). Durante a fase de aquecimento fazia-se passar um caudal de azoto de cerca de 0,7 l/min. A temperatura era imposta, de acordo com o programa de trabalho desejado. Quando a temperatura de activação pretendida era atingida, a corrente de azoto passava a borbulhar através de uma pequena caldeira com água a 60°C, formando uma mistura gasosa de azoto e vapor de água com cerca de 20 %v/v de H₂O.

Todo o percurso da mistura gasosa a partir da caldeira até ao reactor foi revestido com mantas de aquecimento e isolado, de modo a evitar que o vapor de água condensasse.

A mistura de activação atravessou o leito de partículas do reactor de leito fixo durante o tempo de activação pretendido para cada ensaio. No final do processo o caudal de gás era comutado para azoto simples e o forno desligado, até que temperatura do reactor atingir a temperatura ambiente.

A aplicação informática que serviu para controlar do processo de activação foi a mesma que foi usada para o processo de desvolatilização, diferenciando apenas na programação das temperaturas e na adição de agente de activação.

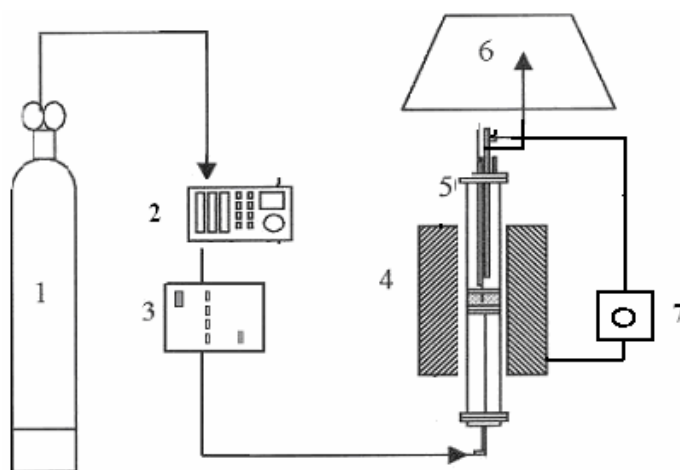


Figura 2.5 Esquema da instalação experimental para activação com vapor de água.

Legenda (1) Garrafa de azoto (2) Unidade de comando e de controlo do gás; (3) dispositivo de preparação de mistura de azoto e vapor de água; (4) Forno; (5) Reactor; (6) Hotte. 7) Controlador de temperatura.

2.5.2.2 Activação com dióxido de carbono

O sistema de activação com CO_2 é muito semelhante ao de activação com vapor de água, exceptuando o facto de a fonte de CO_2 se encontrar sob pressão numa garrafa (99%), como se observa na Figura 2.6. Atingida a temperatura desejada para a activação, o azoto era misturado com um pequeno caudal de dióxido de carbono, de modo a que a mistura final contivesse cerca 20% de CO_2 . Assim, o caudal de azoto foi mantido aproximadamente a 0,8 l/min e o caudal de CO_2 a 0,2 l/min. Não foi necessário o aquecimento dos tubos de ligação pois não havia risco de condensação.

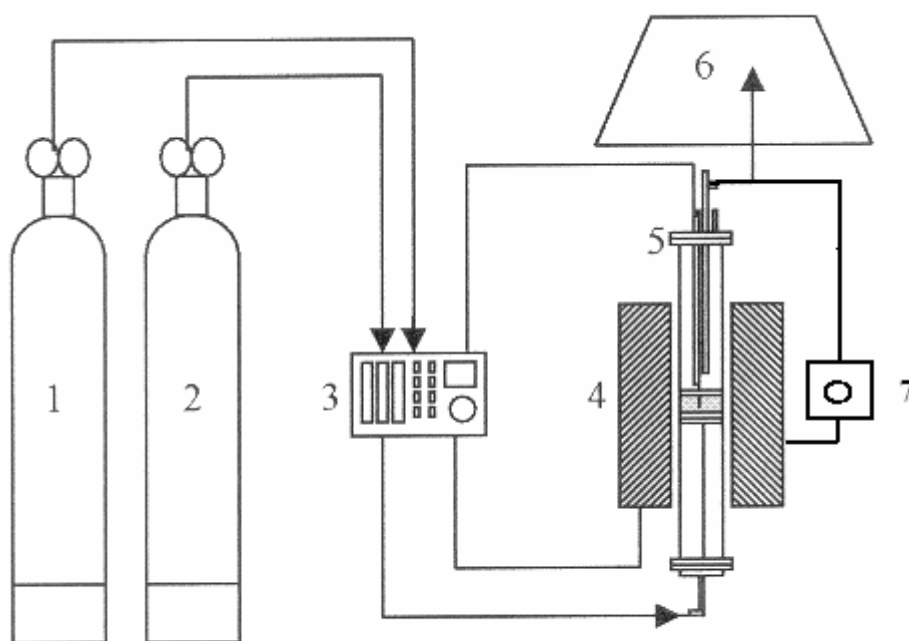


Figura 2.6 Esquema da montagem experimental da activação com CO₂.

Legenda (1) Garrafa de CO₂; (2) Garrafa de azoto; (3) Unidade de comando e de controlo do gás; (4) Forno; (5) Reactor; (6) Hotte. 7) Controlador de temperatura

3 Caracterização físico-química

Os diferentes materiais ensaiados para a preparação de carvão activado tinham origens muito distintas. Antes de serem processados, as amostras foram sujeitas a secagem. As análises a que os materiais foram sujeitos incluíram a análise próxima e a análise da comparação da fracção inorgânica. Estas análises foram efectuadas para os diferentes materiais ao longo dos diferentes estágios de preparação.

3.1 Análise de próxima e de cinzas

A análise próxima inclui a determinação de humidade e de cinzas. No intervalo de granulometrias estipulado, os teores de humidade e de cinzas não variam significativamente, pelo que os valores expressos na Tabela 3.1 correspondem à média dos valores obtidos para diferentes granulometrias. A análise efectuada após a activação refere-se a amostras activadas com CO₂.

Tabela 3.1 Teores médios ponderais (% em bs) após cada etapa do processo.

| Amostra | Secagem | | Desvolatilização | | Activação | |
|---------|----------|--------|------------------|--------|-----------|--------|
| | Humidade | Cinzas | Humidade | Cinzas | Humidade | Cinzas |
| CV | ND | 3,4 | ND | 5,5 | ND | 5,7 |
| LC | 2,8 | 24,1 | 0,6 | 57,4 | 1,8 | 57,3 |
| LF | 2,1 | 20,1 | 0,7 | 45,2 | 2,0 | 46,4 |
| LA | 3,2 | 24,7 | 1,5 | 51,5 | 2,5 | 55,7 |

ND – Não determinado

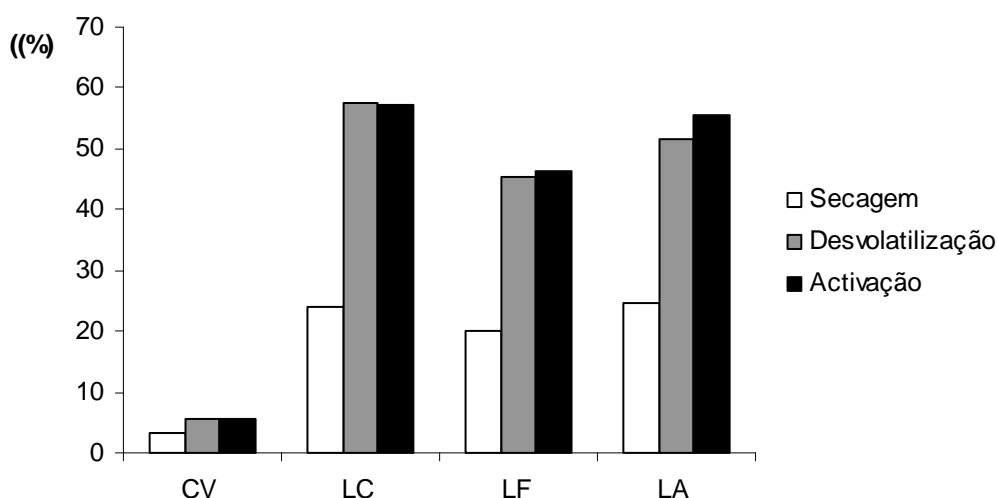


Figura 3.1 Percentagem ponderal de cinzas (% bs) após as várias etapas do processo.

No que diz respeito ao teor em cinzas, os valores obtidos nas lamas biológicas (LF,PC) são superiores aos encontrados num estudo para produção de carvão activado a partir de lamas da indústria da pasta do papel (Garcia A). O valor obtido para as Lamas LA é próximo aos obtidos em estudos com o mesmo fim utilizando lamas de efluente urbano (Diaz C., 2000). O teor em cinzas do carvão vegetal é bastante inferior ao verificado nas lamas biológicas.

As amostras desvolatilizadas retêm menos humidade que as outras. O teor de cinzas subiu em virtude de se ter registado perda de compostos voláteis, que se libertaram no decorrer do processo.

O valor máximo de humidade, recomendado para um carvão activado embalado pela fábrica é de 3%. Os valores obtidos para as amostras que sofreram o processo de activação estão abaixo desse limite.

O conteúdo em cinzas após a activação revelou-se ligeiramente superior ao da desvolatilização (Figura 3.1), o que mostra que a activação com CO₂ é pouco destrutiva embora, tendo em conta que um carvão produzido a partir de carvões minerais tem normalmente entre 8 a 12% de cinzas, os valores obtidos para os três grupos são relativamente elevados. Os carvões activados comerciais com baixo teor de cinzas são preparados por lavagem ácida ou por selecção cuidadosa de matérias-primas. No presente estudo, optou-se por não utilizar produtos químicos para este efeito.

3.2 Análise elementar

O estudo da composição elementar foi efectuado no laboratório RAIZ da Portucel, tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 3.2

Tabela 3.2 Análise elementar após secagem (S) desvolatilização (D) e a activação (A) (% m/m bs)

| Amostra | Carbono | | | Hidrogénio | | | Azoto | | | Enxofre | | | Oxigénio | | |
|---------|---------|------|------|------------|------|------|-------|-------|------|---------|------|-----|----------|-----|-----|
| | S | D | A | S | D | A | S | D | A | S | D | A | S | D | A |
| CV | 55,7 | ND | ND | 4,3 | ND | ND | 0,1 | ND | ND | 1,5 | ND | ND | 23,2 | ND | ND |
| LC | 34,8 | 41,1 | 31,8 | 6,0 | 0,35 | 0,07 | 4,2 | 0,051 | 0,06 | 0,1 | 0,46 | 1,1 | 33,8 | 5,1 | 4,5 |
| LF | 43,2 | 23,5 | 29,2 | ND | 0,14 | 0,10 | 10 | 0,023 | 0,23 | -- | 0,01 | 1,1 | 33,6 | 8,0 | 7,9 |
| LA | 35,2 | 36,9 | 25,8 | 3,8 | 0,16 | 0,33 | 6,6 | 0,031 | 0,71 | 1,2 | 0,36 | 0,8 | 27,7 | 7,4 | 8,0 |

Verifica-se que os valores são bastante aproximados entre as amostras no estado original (seco) das Lamas LC e LA. Relativamente ao carvão vegetal, saliente-se a maior percentagem de carbono e a menor percentagem de azoto e oxigénio, comparativamente aos outros materiais precursores. As lamas biológicas LF apresentam também um valor considerável no que diz respeito ao conteúdo de carbono e de azoto. Os valores relativos às lamas biológicas provenientes das ETAR inserem-se dentro da gama de valores encontrados na bibliografia para estes materiais precursores (Rio S, *et al.*, 2005a, Garcia A. e Biagini *et al.*, 2001).

O processo de desvolatilização enriquece o produto em cinzas e empobrece o conteúdo em hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio, o que é desejável mas também o conteúdo em carbono (referente ao material em base seca).

Um carvão comercial comum apresenta uma composição elementar típica de: C - 88%, H - 0.5%, N - 0.5%. Cinzas – 3 a 4%.

Comparando com as amostras produzidas a partir de lamas biológicas conclui-se que estas contêm teores de carbono muito reduzidos. Todavia, vários artigos científicos demonstraram ser possível a preparação de carvões activados com uma capacidade adsortiva razoável mesmo com conteúdo em carbono reduzido (Chena *et al.*, 2002)

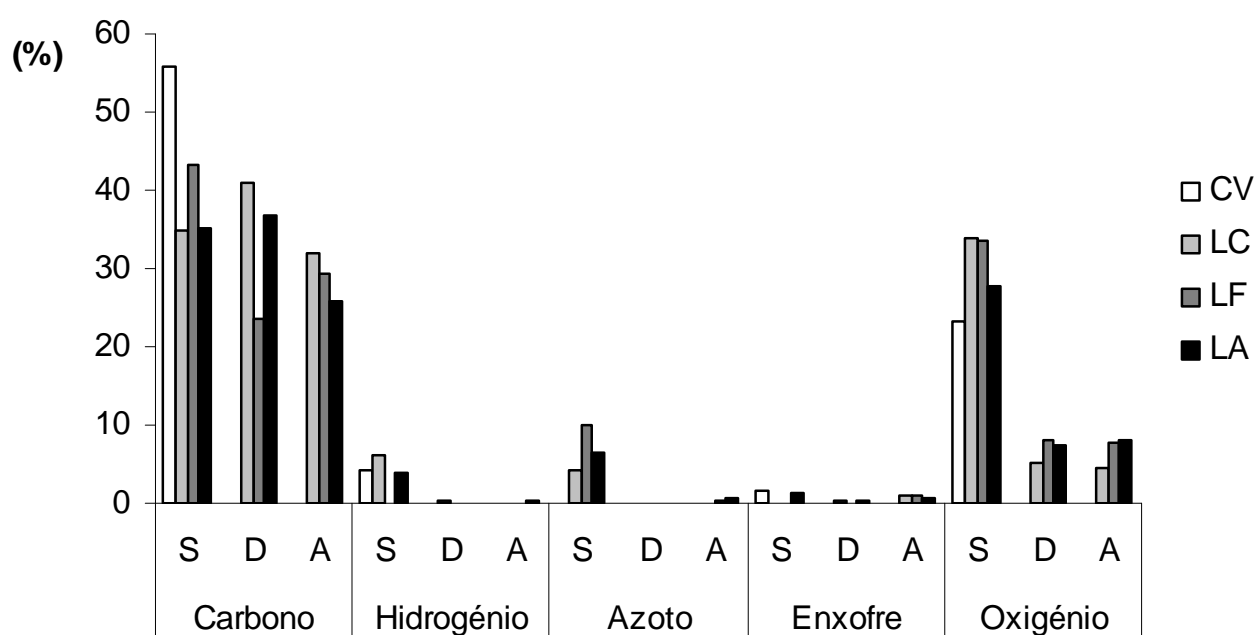


Figura 3.2 Análise elementar após: secagem (S) desvolatilização (D) e a activação (A) (% m/m bs)

3.3 Análise de metais nas cinzas

A presença de alguns metais tem influência no comportamento da matéria orgânica durante a pirólise. Vários estudos comprovaram que a presença de metais pode diminuir a evolução de voláteis na pirólise de polímeros orgânicos (Mendez *et al.*, 2005). Por outro lado, a eficiência da remoção de compostos orgânicos pelo carvão activado decresce quando contém alguns metais pesados, particularmente o Pb e o Cd, pois estes compostos tendem a ser adsorvidos na superfície do carvão activado, ocupando assim alguns dos centros activos disponíveis para a adsorção (Way M, *et al.*, 1999). Seguidamente, apresentar-se-á a evolução na composição das cinzas dos vários materiais precursores analisados ao longo do seu processo de tratamento. A

análise da composição química das cinzas foi feita após incineração da amostra a 550°C seguida da dissolução das cinzas com uma mistura ácida (HF+HNO₃ e HCl) e análise por ICP (Induced Coupled Plasma).

Tabela 3.3 Análise de metais nas cinzas de amostras de carvão vegetal em estado bruto, desvolatilizado e activado (g/kg) com vapor de água (AH₂O) e CO₂ (ACO₂) (partículas de 2mm).

| Elemento | CV | CV, D | CV, AH ₂ O, 850°, 1h | CV ACO ₂ , 850°, 1h |
|----------------------|---------|---------|---------------------------------|--------------------------------|
| Mg | 1,06 | 0,185 | 0,498 | 0,664 |
| Al | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Na | 0,223 | 0,218 | 0,193 | 0,243 |
| K | 9,32 | 10,5 | 11,3 | 10,7 |
| P | 0,408 | 0,341 | 0,631 | 0,551 |
| Fe | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| Mn | 0,166 | 0,101 | 0,235 | 0,184 |
| Cr | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| Ca | 4,07 | 1,33 | 2,3 | 1,73 |
| Li | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Cu | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,002 |
| As | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 |
| Zn | 0,005 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| Pb | <0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 |
| Cd | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |
| Ni | < 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,004 |
| Cinzas totais (% bs) | 3,5 | 5,5 | 5,1 | 4,7 |

Tabela 3.4 Análise de metais nas cinzas de amostras das lamas LC em estado bruto, desvolatilizadas e activadas com CO₂ (g/kg) (partículas 1 mm).

| Elemento | LC | LC, D | LC, ACO ₂ |
|---------------------|---------|---------|----------------------|
| Mg | 10,6 | 12,1 | 11,5 |
| Al | 24,4 | 27,8 | 33,1 |
| Ca | 293,1 | 329,0 | 313,0 |
| Na | ND | 20,9 | 18,5 |
| K | 5,6 | 7,6 | 7,3 |
| P | 16,5 | 20,6 | 18,4 |
| Fe | 10,7 | 12,7 | 12,1 |
| Li | < 0,094 | < 0,030 | <0,030 |
| Ba | 0,300 | 0,240 | 0,228 |
| Cu | 0,118 | 0,000 | 0,000 |
| As | < 0,094 | < 0,100 | < 0,100 |
| Zn | 0,346 | ND | ND |
| Pb | 0,058 | <0,05 | <0,050 |
| Cd | < 0,019 | ND | ND |
| Ni | 0,090 | 0,068 | 0,113 |
| Mn | 1,665 | 1,950 | 1,930 |
| Cr | 0,095 | 0,580 | 0,480 |
| Cinzas totais (%bs) | 24,1 | 57,9 | 57,3 |

Tabela 3.5 Análise de metais nas cinzas de amostras das lamas LF em estado bruto, desvolatilizadas e activadas com CO₂ (g/kg) (partículas 1mm)

| Elemento | SF | SF, D | SF, ACO ₂ |
|---------------------|---------|---------|----------------------|
| Mg | 25,9 | 30,9 | 31,8 |
| Al | 26 | 29,6 | 28,7 |
| Ca | 230 | 274 | 279 |
| Na | ND | 37,4 | 38 |
| K | 12,1 | 15,1 | 15,1 |
| P | 32 | 41,6 | 42,3 |
| Fe | 13,1 | 15,8 | 15,9 |
| Li | < 0,095 | < 0,030 | <0,030 |
| Ba | 0,595 | 0,333 | 0,355 |
| Cu | 0,112 | 0,051 | 0,057 |
| As | < 0,095 | < 0,100 | < 0,100 |
| Zn | 0,305 | ND | ND |
| Pb | 0,127 | < 0,050 | < 0,050 |
| Cd | < 0,019 | ND | ND |
| Ni | 0,169 | 0,084 | 0,089 |
| Mn | 2,254 | 2,86 | 2,89 |
| Cr | 0,097 | 0,14 | 0,09 |
| Cinzas totais (%bs) | 20,1 | 45,3 | 46,4 |

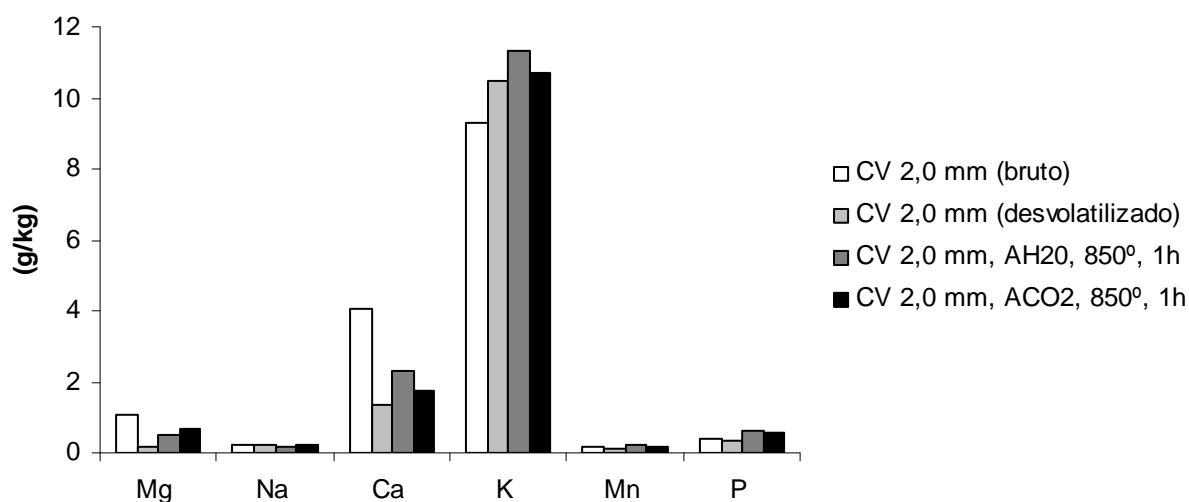


Figura 3.3 Variação na concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir de carvão vegetal.

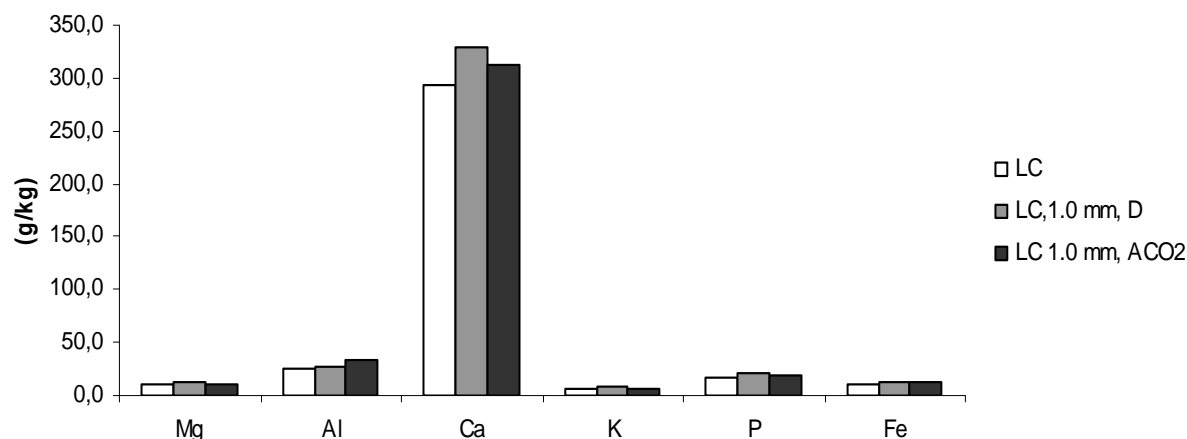


Figura 3.4 Concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir de lamas biológicas LC.

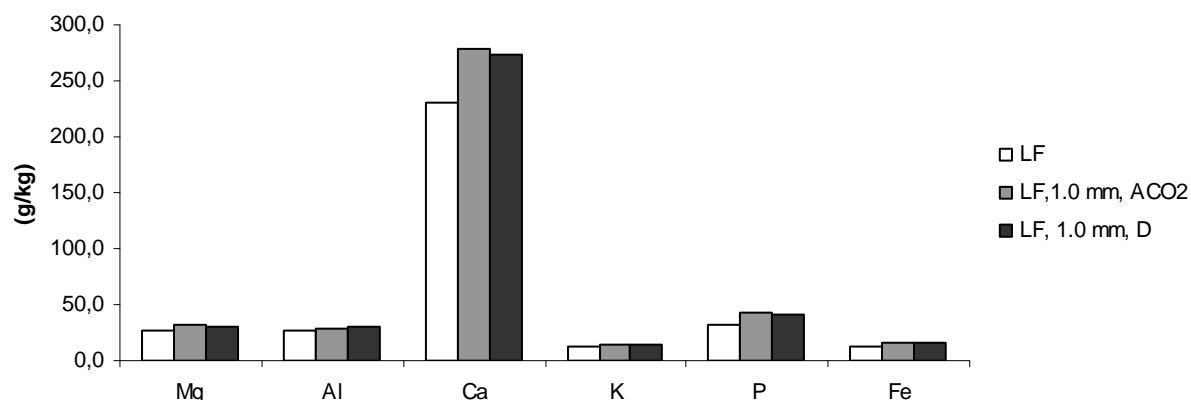


Figura 3.5 Concentração de alguns metais ao longo do processo de produção de uma amostra de carvão activado a partir das lamas biológicas LF.

Relativamente à análise da amostra de carvão vegetal verifica-se, em geral, que as concentrações dos diferentes metais decaem com a desvolatilização (Figura 3.3). No entanto, saliente-se o caso do potássio que sobe ligeiramente e o caso do níquel cuja concentração duplica. O aumento verificado na concentração de níquel poderá estar relacionado com o facto deste metal entrar na composição das paredes do reactor.

Comparando o efeito dos agentes de activação, não é perceptível um padrão na variação dos valores das concentrações. A concentração de chumbo (elemento que tem um efeito negativo

na capacidade adsortiva) é cerca do dobro nas lamas LF do que nas lamas LC, ambas em estado bruto.

Saliente-se ainda o elevado conteúdo em cálcio em ambas as amostras de lamas biológicas e a concentração muito superior de magnésio, alumínio, manganês e ferro relativamente à composição da amostra do carvão vegetal, em estado bruto.

As variações nas concentrações dos vários elementos ao longo do processo, para todos os materiais, não poderão ser consideradas significativas, considerando as margens de erro inerentes à análise e à preparação das amostras.

4 Avaliação das capacidades adsorptivas

4.1 Introdução

Em numerosos processos como a cromatografia, purificação de água potável e tratamento de águas residuais, o fenómeno da adsorção desempenha um importante papel. O conhecimento das capacidades adsorptivas e da velocidade de adsorção são pré requisitos fundamentais no desenvolvimento e na optimização de processos de adsorção. A resolução de um problema específico de separação envolve geralmente o estudo experimental das condições de equilíbrio de adsorção. Um método usado muito frequentemente na determinação de isotérmicas de adsorção de substâncias puras é o método convencional “batch”, que consiste em adicionar quantidades conhecidas do adsorvente com soluções de várias concentrações iniciais e medindo as condições de equilíbrio alcançadas. O balanço de massa das cargas em equilíbrio pode ser assim facilmente calculado. Como resultado de inúmeros ensaios padrão realizados, um grande número de pares “concentração na fase líquida vs concentração adsorvida” estão disponíveis, podendo ser analisados com modelos isotérmicos. Estes modelos permitem analisar o comportamento do sistema considerado, possibilitando o desenvolvimento, controlo e optimização do processo (Joshib *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de novos carvões activados compreende notáveis avanços quanto às técnicas de preparação. Os carvões activados eram inicialmente preparados por procedimentos empíricos de carbonização/activação (i.e. pirólise/oxidação). Contudo, com a ajuda de diversos métodos de análise de sólidos (análise elementar CHONS, termogravimetria, porosimetria, área superficial BET, microscopia electrónica de varrimento, microsonda de electrões EDS, WDS, análise de Raios X, espectrometria de foto electrões XPS, Auger, etc.), foi possível o desenvolvimento de novos carvões assente numa firme base científica (Pereira e Farinha, 2003). Contudo, em termos do uso industrial, existem outros métodos que são preferidos pela sua simplicidade ou interesse específico para determinadas aplicações. Disso são exemplo, os casos do tetracloreto de carbono, do butano, do n-hexano, que são quase todos líquidos nas condições de temperatura e pressão ambientes e que têm em comum o facto de possuírem uma pressão de vapor considerável (ASTM).

Os processos de avaliação da capacidade adsorptiva recorrem geralmente a sistemas que, por processos gravimétricos ou volumétricos, permitem determinar a quantidade de material adsorvido em equilíbrio com determinada pressão de vapor. Os métodos gravimétricos estudam a quantidade total de adsorvato, a temperatura e composição de gás, utilizando uma microbalança. Nos métodos volumétricos é determinada a quantidade adsorvida pela variação

da pressão ou volume durante a fase de adsorção (Buss, 1995). Um exemplo de métodos volumétricos é o uso de reactores a volume constante, monitorizando-se a pressão absoluta até se atingir o equilíbrio, partindo de uma situação inicial bem definida, como foi o caso deste trabalho experimental.

4.2 Adsorção de N₂ (Área BET)

4.2.1 Princípios

Tendo em vista a determinação da área específica, é comum o uso da conhecida equação BET, (Brunauer-Emmett-Teller) empregando o azoto liquefeito como adsorvato. Esta técnica fornece a superfície aparente ou equivalente, não sendo estritamente aplicável a sólidos microporosos (Reinoso, 2006) Este método permite determinar a área superficial de poros abertos. É usado como indicador primário do nível de actividade, baseado no princípio de que quanto maior for a área superficial, maior será o número de locais disponíveis para a adsorção. A teoria BET foi a primeira a descrever, com sucesso, a adsorção de várias camadas de gases numa extensa gama de sólidos porosos e não porosos (Marsh., 1989)

4.2.2 Análise de resultados

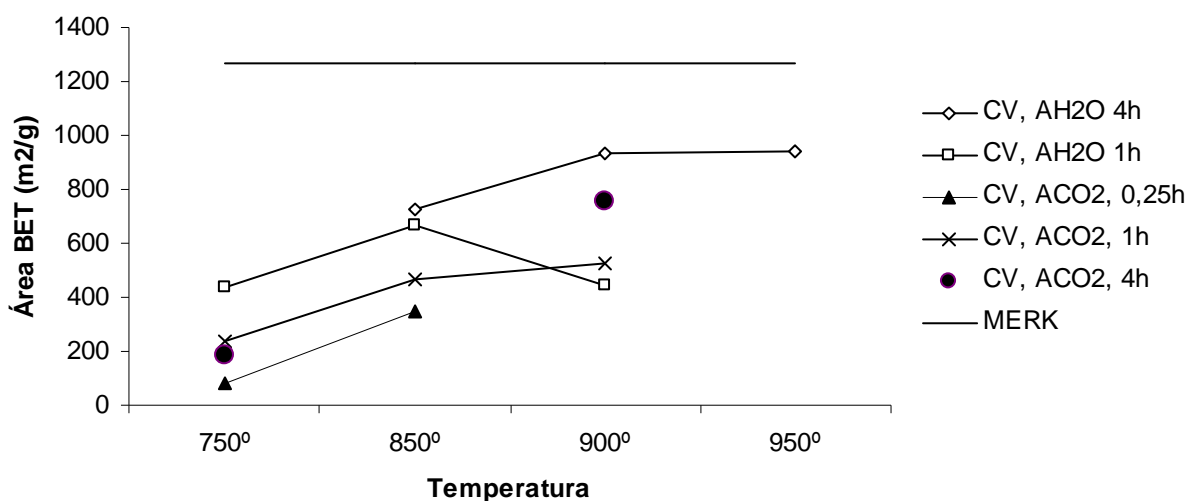
A análise da área BET das várias amostras de carvão activado preparado a partir de diferentes matérias de origem e com diferentes condições de activação foi realizada no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, tendo sido obtidos os resultados expressos na Tabela 4.1.

Para efeitos de referência foi considerado ainda uma amostra de carvão activado comercial com a referência MERCK, ART 9624, 0,5-1,0 mm.

A análise da Tabela 4.1 mostra que a área BET dos carvões activados a partir das lamas biológicas é cerca de dez vezes menor que a do carvão activado de referência. Esta situação mostra que o baixo conteúdo em carbono condiciona a capacidade adsortiva do material como seria espectável. Por outro lado, os carvões activados produzidos a partir de carvão vegetal, quando comparados com o carvão activado de referência, conseguem atingir valores próximos de área BET.

Tabela 4.1 Valores obtidos para a área BET

| Material precursor | Agente activação | Tempo (h) | Temperatura (°C) | dp (mm) | BET (m ² /g) |
|--------------------|------------------|-----------|------------------|---------|-------------------------|
| CV | H ₂ O | 1h | 750 | 2 | 440,49 |
| | | | 850 | 2 | 670,12 |
| | | | 900 | 2,8 | 447,86 |
| | | 4h | 850 | 2,8 | 729,17 |
| | | | 900 | 2 | 932,00 |
| | | | 950 | 2,8 | 938,00 |
| | CO ₂ | 0,25 | 750 | 1 | 84,31 |
| | | | 850 | 1 | 348,25 |
| | | 1 | 750 | 1 | 234,55 |
| | | | 850 | 1 | 464,92 |
| | | | 900 | 2 | 524,91 |
| | | 4 | 750 | 2 | 186,45 |
| | | | 900 | 2 | 756,69 |
| | | | 950 | 2 | 938,00 |
| LC | H ₂ O | 2 | 850 | 2 | 248,00 |
| | | | 900 | 2 | 139,00 |
| | CO ₂ | 2 | 700 | 2 | 137,20 |
| LF | H ₂ O | 2 | 700 | 2 | 133,00 |
| | | | 900 | 2 | 0,66 |
| LA | CO ₂ | 2 | 700 | --- | 79,20 |
| MERK | N/A | N/A | N/A | 0,5 - 1 | 1265,00 |


Figura 4.1 Área BET de carvões activados obtidos por diferentes processos.

Na figura 4.1 é notório que o tempo de activação tem um papel muito relevante no que diz respeito ao desenvolvimento da área superficial dos carvões activados. No caso de carvões activados produzidos a partir de carvão vegetal, o tempo de activação de 4 horas será a melhor solução no âmbito das várias condições consideradas, observando-se ainda que temperaturas

superiores a 900°C poderão não melhorar significativamente os resultados ao nível da área BET.

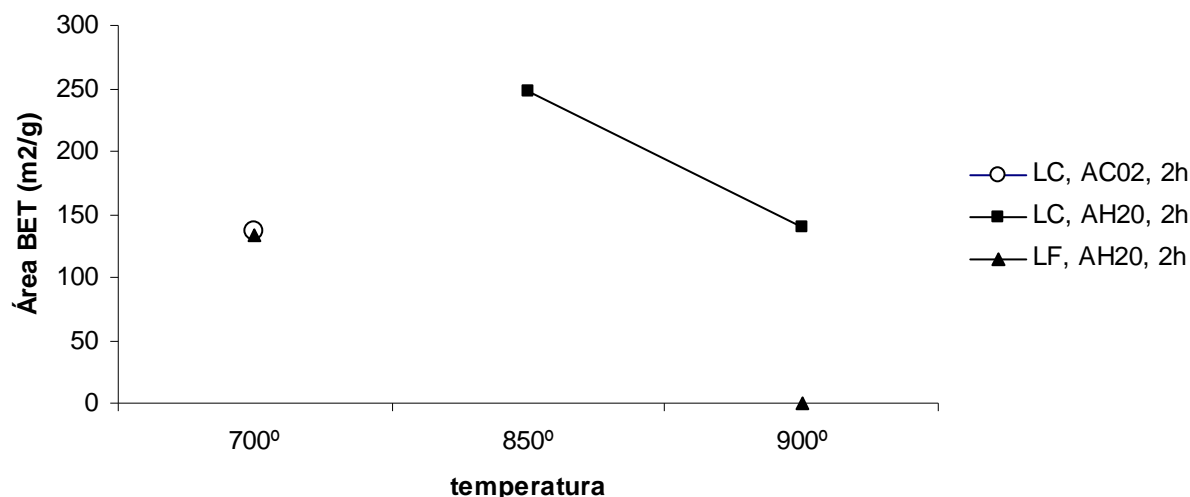


Figura 4.2 Área BET de carvões activados obtidos por diferentes processos.

Dada a escassez de dados, o único facto relevante a destacar é a descida da área BET para temperaturas superiores a 850 (°C) no caso das LC contrariamente ao que sucede com o carvão activado produzido a partir de carvão vegetal. Para uma temperatura de 900°C o carvão activado com origem nas LF registou um valor extremamente reduzido de área BET, o que indicia um erro experimental ou falha de registo.

4.3 Adsorção de n-hexano

4.3.1 Princípios

A adsorção de gases e vapores é um processo conveniente para a caracterização da capacidade adsortiva do carvão activado. O método utilizado neste estudo faz uso do vapor do n-hexano, para estimar através da variação de pressão ocorrida no reactor fechado, a quantidade de n-hexano adsorvida por uma dada massa de carvão activado. Através da monitorização permanente da pressão e temperatura ao longo de cada ensaio, é possível avaliar não só a capacidade adsortiva (na situação de equilíbrio), mas também a velocidade do processo de adsorção (aqui sob a designação de cinética de adsorção).

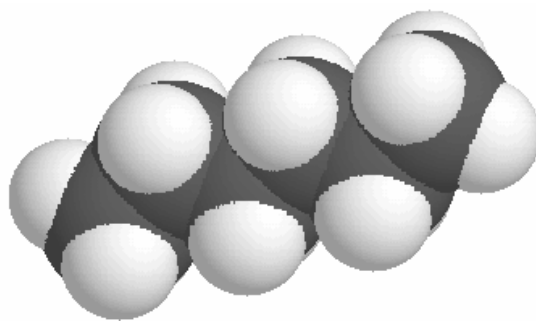


Figura 4.3 Modelo espacial do n-hexano.

4.3.2 Descrição geral do processo

4.3.2.1 Equipamento

A determinação da capacidade adsortiva do carvão activado por via do n-hexano foi efectuada num reactor de adsorção a temperatura e a volume constantes, especialmente desenvolvido para o efeito. Foram montadas no reactor de adsorção válvulas de solenóide à entrada e saída do fluxo de gás, um termopar e um ponto de amostragem de pressão. O exterior do reactor foi envolvido com uma resistência de aquecimento de tipo fita de silicone (30W/m) que por sua vez foi envolvida por uma camada de isolamento térmico. A regulação da temperatura foi efectuada com o auxílio de um controlador de temperatura. O reactor usado dispõe de um porta-amostras dotado de mobilidade e com três posições possíveis (carga, espera e adsorção). O porta-amostras, em aço inox, tem uma secção de 20x8mm e 8mm de profundidade, opera com amostras de cerca de 0,1 g e está localizado na parte inferior de um reactor cilíndrico com 38mm de diâmetro e 60mm de altura.

Como já foi referido, o agente usado para avaliar a capacidade adsortiva do carvão activado foi o vapor de n-hexano. Para este efeito foi usado um gás de arraste (azoto) que borbulhava através de um difusor num vaso contendo n-hexano líquido, mantido à temperatura ambiente conhecida. A mistura preparada foi conduzida numa manga aquecida até ao reactor termostatzado, que se encontrava a uma temperatura de 30°C, não permitindo a condensação do n-hexano.

A monitorização do sistema foi auxiliada por um programa de controlo e aquisição de dados especialmente desenvolvido para o efeito, dispondo de um conjunto de funcionalidades, tais como avaliação da estanquicidade, carga e descarga da amostra e ensaio sequencial da capacidade adsortiva. O dispositivo experimental encontra-se esquematizado na Figura 4.4. A temperatura é monitorizada no vaso onde é preparada a mistura de n-hexano e azoto e no reactor de adsorção. A pressão é medida por um sensor de pressão diferencial em relação à pressão atmosférica. Os dados relativos à pressão absoluta eram obtidos no posto meteorológico existente na Universidade de Aveiro.

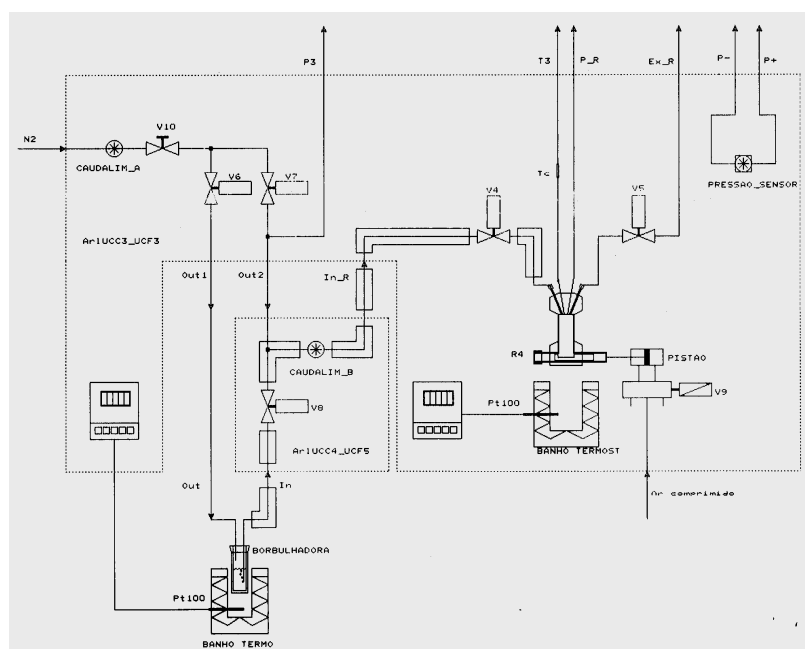


Figura 4.4 Esquema representativo da instalação experimental de análise da capacidade adsorptiva do carvão activado e instrumentação de apoio.

4.3.2.2 Avaliação da estanquicidade do sistema

Inicialmente, verificava-se a estanquicidade do reactor de adsorção, impondo-se uma depressão com auxílio de uma bomba de diafragma, monitorizando a pressão ao longo do tempo. Com as válvulas de admissão e de saída fechadas, procedia-se ao registo da pressão. O sistema era considerado estanque se não houvesse uma variação de pressão superior a 1 mm de coluna de água no período de um minuto.

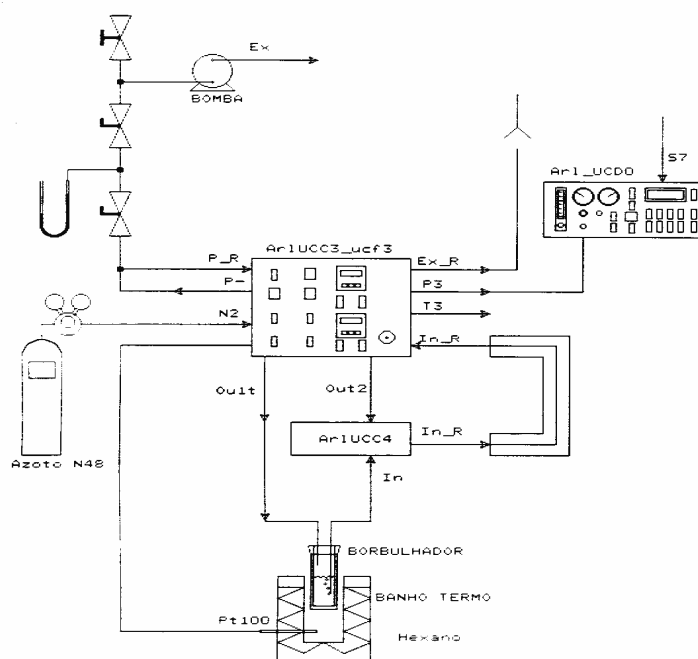


Figura 4.5 Esquema representativo da instalação experimental para avaliação da estanquicidade.

4.3.2.3 Ensaio da capacidade adsortiva (processo sequencial)

Após a confirmação da estanquicidade do reactor, depositava-se cerca de 0.1 gramas de carvão activado no porta-amostras sendo inserido no interior do reactor, inicialmente cheio de azoto.

Fora do alcance do conteúdo do reactor o reactor era então purgado durante aproximadamente 50 segundos (dependendo do caudal de entrada de gás de purga, e sendo o volume de purga do gás igual a 5 vezes o volume do reactor) com a mistura a adsorver (azoto e n-hexano). Em seguida era fechada a válvula de admissão ao reactor e decorridos alguns segundos era fechada a válvula de saída do reactor de adsorção, para que, deste modo, a pressão no interior do reactor igualasse a pressão atmosférica. Em seguida o porta amostras com o carvão activado era inserido no interior do reactor sendo registada ao longo do tempo a depressão originada pela adsorção do n-hexano, até que se atingisse o estado estacionário (equilíbrio), verificado quando a pressão estabilizava.

Em seguida a amostra de carvão era recolhida e o interior do reactor era novamente purgado com a mistura de acordo com o procedimento referido. Logo em seguida a amostra era novamente posta em contacto com o gás e registada a depressão. Este procedimento era novamente repetido.

Uma vez concluído este processo a amostra era descarregada e o reactor limpo com azoto.

4.3.3 Determinação da concentração do n-hexano na mistura gasosa

As misturas de azoto e n-hexano foram preparadas fazendo borbulhar uma corrente gasosa de azoto através de um vaso contendo n-hexano líquido em condições de temperatura estabilizada. Embora tivesse havido uma tentativa de avaliar a concentração de n-hexano na mistura gasosa através do uso de sensores de fluxo mássico, tal não foi possível. Assim, usou-se o processo de estimar a concentração referida a partir da pressão de vapor do n-hexano e da pressão absoluta de preparação da mistura, admitindo que o processo de borbulhar é 100% eficiente, isto é, que a mistura gasosa apresenta uma pressão parcial de vapor de n-hexano idêntica à pressão de vapor de saturação de n-hexano a essa temperatura. A dependência da pressão de saturação do n-hexano com a temperatura é dada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores tabelados para a pressão de saturação do n-hexano em função da temperatura (Perry,1984)

| Temperatura (°C) | Pressão (mmHg) |
|------------------|----------------|
| 5,4 | 60 |
| 15,8 | 100 |
| 31,6 | 200 |
| 49,6 | 400 |
| 68,7 | 760 |

Arbitrou-se um modelo de regressão entre temperatura (K) e a pressão de saturação do n-hexano dado por:

$$p_{s,H} [\text{Pa}] = \text{Exp} \left(a_0 + a_1 T + a_2 \frac{1}{T} + a_3 \ln(T) + a_4 T^2 \right) \quad [\text{K}] \quad (4.1)$$

Os resultados deste modelo encontram-se expressos na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 Coeficientes do modelo de regressão da equação (4.1)

| Coeficiente | Valor |
|-------------|-----------|
| a_0 | 4,02E+01 |
| a_1 | -5,40E-02 |
| a_2 | -5,96E+03 |
| a_3 | 2,46E-01 |
| a_4 | 4,96E-05 |
| pontos | 5 |
| r^2 | 1 |

Assim, conhecendo a temperatura e a pressão absoluta à qual ocorreu a preparação da mistura (P_{atm}), (P_a), é possível determinar a fracção molar do n-hexano na mistura que é adsorvida no reactor de adsorção, através da seguinte expressão:

$$y_0 = \frac{p_{s,n-hex}}{p_{atm}} \quad (4.2)$$

4.3.4 Capacidade adsorção de carvões activados (X_e)

O cálculo da capacidade adsorção de carvões activados (X_e) e da concentração residual de n-hexano na mistura gasosa (Y_e) parte de um ensaio envolvendo uma dada massa de carvão

activado (m_{CA}), a pressão inicial (P (Pa)), idêntica à pressa atmosférica P_{atm} . Conhecendo o volume do reactor e a temperatura do reactor de adsorção (T_r), é possível determinar o número total de moles existentes inicialmente no reactor, dado por:

$$n_{T0} = \frac{P_{atm} V}{R * T_r} \quad (4.3)$$

O número de moles de n-hexano existentes inicialmente no reactor pode ser determinado pela expressão:

$$n_{HO} = y_0 n_{T0} \quad (4.4)$$

Por outro lado, o número de moles de azoto presentes no reactor, inicialmente, é dado por

$$n_{N0} = (1 - y_0) n_{T0} \quad (4.5)$$

Em qualquer instante t durante o processo de adsorção número de moles total é dado por:

$$n_T = \frac{PV}{R * T_r} \quad (4.6)$$

Sendo a pressão P em qualquer instante t é dada por:

$$P = P_{atm} - 98\Delta p \quad (4.7)$$

em que Δp é a depressão instantânea atingida dentro do reactor (cm H_2O).

Sabendo o número de moles de azoto presentes no reactor (constante durante a adsorção), o número de moles de n-hexano presentes em fase gasosa no instante t é dado por:

$$n_H = n_T - n_{N0} \quad (4.8)$$

Assim, no instante t a quantidade de n-hexano no carvão activado é calculada por:

$$n_{H,ad} = n_{H0} - n_H \quad (4.9)$$

Finalmente, na situação de equilíbrio (quando a pressão deixa de variar), a razão mássica constante de n-hexano adsorvido no carvão X_e é dada por:

$$X_e = \frac{n_{H,ad} M_H}{m_{CA}} \quad (4.10)$$

Nestas circunstâncias, a razão mássica de n-hexano presente na fase gasosa determina-se por:

$$Y_e = \frac{n_{H,ad} M_H}{n_{N0} M_{N2}} \quad (4.11)$$

em que as massas molares M_H e M_N são as massa molares de n-hexano e do azoto respectivamente.

4.3.5 Análise de resultados

4.3.5.1 Capacidade adsortiva do n-hexano

A determinação da capacidade adsortiva de carvão activado foi calculada considerando os valores médios de três ensaios realizados para cada amostra (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Capacidade adsortiva média dos três ensaios realizados para cada amostra de carvão activado em função das variáveis analisadas

| Material precursor | Agente activação | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Dp (mm) | $X_{e\text{ exp}}$ (kg/kg) | Desvio padrão (kg/kg) |
|--------------------|------------------|-----------|------------------|---------|----------------------------|-----------------------|
| CV | H ₂ O | 1 | 850 | 2 | 0,025 | 0,0059 |
| | | | 900 | 2,8 | 0,045 | 0,0003 |
| | | 2 | 850 | 2 | 0,038 | 0,0061 |
| | | | 900 | 2,8 | 0,019 | 0,0047 |
| | | | 950 | 2,8 | 0,056 | 0,0071 |
| | | | 850 | 2,8 | 0,118 | 0,0061 |
| | | 4 | 900 | 2 | 0,189 | 0,0148 |
| | | | 950 | 2,8 | 0,183 | 0,0123 |
| | CO ₂ | 4 | 900 | 2 | 0,121 | 0,0108 |
| | | | 950 | 2 | 0,232 | 0,0218 |
| LC | H ₂ O | 2 | 850 | 2 | 0,05 | 0 |
| | | | 900 | 2 | 0,055 | n/a |
| | | 4 | 900 | 2 | 0,036 | 0,0026 |
| | CO ₂ | 2 | 850 | 2 | 0,01 | 0,0023 |
| LF | H ₂ O | 1 | 950 | 2 | 0,031 | 0,002 |
| | | 2 | 900 | 2 | 0,042 | 0,0031 |
| | CO ₂ | 2 | 900 | 2,8 | 0,016 | 0,0032 |
| MERK | | | | 1 | 0,242 | 0,0006 |

n/a – não aplicável (um único ensaio)

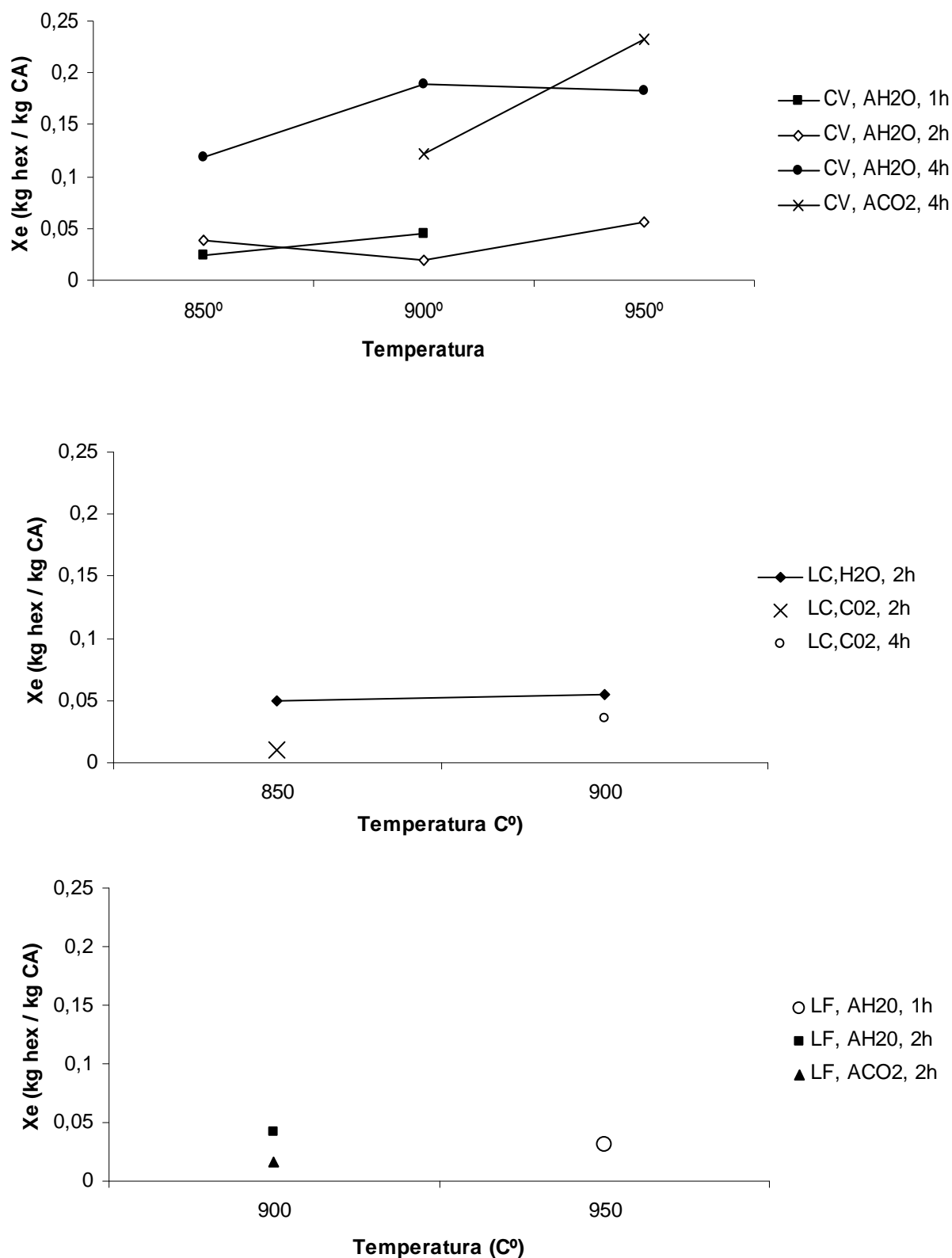


Figura 4.6 Capacidade adsortiva de carvões activados produzidos a partir de CV, LC e LF em função da temperatura e tempo de activação.

O carvão activado que adsorve maior quantidade de n-hexano é o carvão vegetal activado a 950°C, durante 4 horas, tendo como agente de activação dióxido de carbono. Para os carvões produzidos a partir do carvão vegetal mas a temperaturas inferiores (850° e 900°) a activação com vapor de água durante quatro horas também parece permitir a obtenção de carvões com boa capacidade adsortiva. Aliás, o tempo de activação revela-se uma variável fundamental, sendo claro que os melhores resultados são obtidos através de um tempo de activação superior (Figura 4.6). No caso das lamas, os melhores resultados são obtidos para uma temperatura de activação de 900°C durante 2 horas, tendo como agente de activação o vapor de água (Figura 4.7 e Figura 4.6). Apesar de tudo, e significativamente inferior ao carvão produzido a partir de CV, comparando os resultados das lamas entre si, as melhores capacidades adsortivas são obtidas para as lamas biológicas LC. Este facto poderá ser explicado pelo teor mais elevado de carbono.

4.3.5.2 Comparação área BET versus capacidade adsortiva do n-hexano

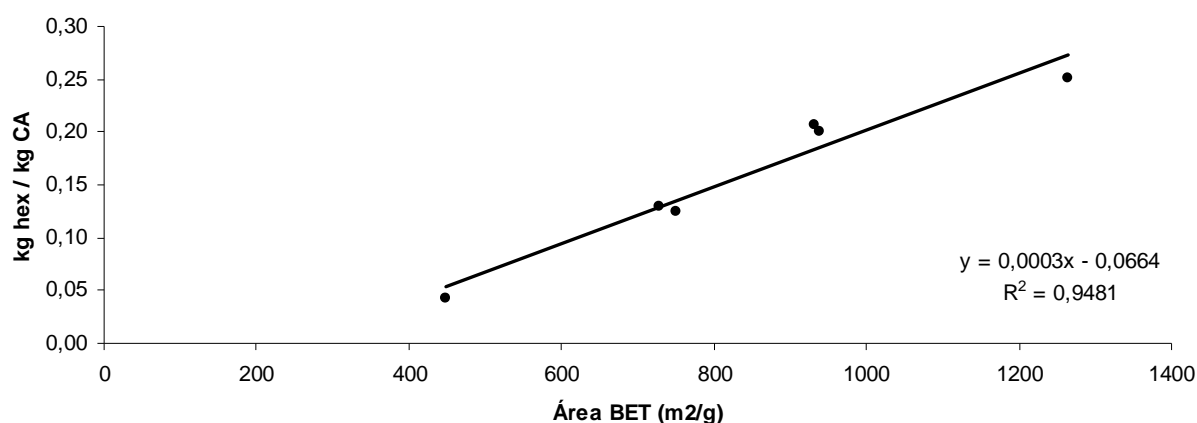


Figura 4.7 Relação entre a área BET e a capacidade adsortiva do n-hexano. (Valores obtidos para carvão activado produzido a partir de carvão vegetal).

Os resultados obtidos da capacidade adsortiva mostraram uma tendência semelhante à encontrada para a área BET. Pela análise da recta de regressão linear da Figura 4.7 verifica-se que existe uma correlação razoável entre os ensaios BET e os ensaios realizados usando a técnica de adsorção de n-hexano. Quanto maior é a área BET da amostra, maior é o valor da capacidade adsortiva. Estes resultados permitem concluir que o processo de análise da capacidade adsortiva do n-hexano tem um grau de fiabilidade muito aceitável, pelo que poderá servir como um processo útil de avaliação de carvão activado.

4.3.5.3 Termodinâmica do processo – transferência de calor

A adsorção física resulta de forças de interacção intermoleculares entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida. Quando, por exemplo, as forças atractivas intermoleculares entre um sólido e um gás (ou vapor) são superiores àquelas que existem entre as próprias moléculas do gás, este condensará na superfície do sólido, mesmo que a pressão total seja inferior à pressão de vapor correspondente à temperatura actual. A substância adsorvida não penetra dentro da estrutura cristalina do sólido e tão-pouco se dissolve nele, permanecendo apenas sobre a sua superfície. Na situação de equilíbrio a pressão parcial da substância adsorvida iguala a pressão de contacto com a fase gasosa. Deste modo, diminuindo a pressão ou aumentando a temperatura, o gás é removido da superfície (Davis, 1992) geralmente por um processo exotérmico (Chena *et al.*, 2002) e da ordem de grandeza do calor de condensação de vapor.

De forma simplificada, proceder-se-á ao cálculo da variação de temperatura para cada amostra ensaiada. De acordo com Perry e Green, (1984) o calor latente de condensação de n-hexano é de 364,530 J/g e a capacidade calorífica do carvão é de 1,0475 J/g.

Esta energia que é libertada, se fosse incorporada somente na amostra de carvão provocaria um aumento de temperatura dado por:

$$\Delta T_{ca} = \frac{\Delta H X_e}{cp_{CA}} \quad (4.12)$$

Contudo, o facto de a amostra se encontrar depositada num porta-amostras em aço de massa muito superior à do carvão (porta -amostras cerca de 125 g e amostra de CA cerca de 0,10g), leva a que a variação de temperatura no reactor seja bastante inferior. Tendo em conta a capacidade calorífica da massa do aço, material de que é constituído o porta-amostras, é possível calcular a variação de temperatura do sistema através da seguinte expressão:

$$\Delta T_{sist} = \frac{\Delta H X_e m_{CA}}{m_{aço} cp_{aço}} \quad (4.13)$$

Analisando a Tabela 4.5, verifica-se, então, que existe condições para que o processo se desenvolva em condições isotérmicas dadas as reduzidas variações de temperatura calculadas para o sistema.

Tabela 4.5 Cálculo da variação de temperatura para as várias amostras analisadas

| Amostra | Xe (g_{hex}/g_{CA}) | ΔH (J/g_{CA}) | ΔT_{CA} (°C) | ΔT_{Sist} (°C) |
|--------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| LC, CO ₂ , 2h, 850° | 0,0096 | 3,5 | 3,4 | 5,434E-05 |
| LC, H ₂ O, 2h, 850° | 0,0505 | 18,5 | 17,7 | 1,493E-03 |
| LC, CO ₂ , 4h, 900° | 0,0355 | 13,0 | 12,4 | 7,389E-04 |
| LF, H ₂ O, 1h, 950° | 0,0305 | 11,2 | 10,7 | 5,462E-04 |
| LF, H ₂ O, 2h, 900° | 0,0417 | 15,3 | 14,6 | 1,017E-03 |
| LF, CO ₂ , 2h, 900° | 0,0160 | 5,9 | 5,6 | 1,497E-04 |
| CV, CO ₂ , 4h, 900° | 0,1211 | 44,4 | 42,4 | 8,594E-03 |
| CV, CO ₂ , 4h, 950° | 0,2323 | 85,1 | 81,3 | 3,162E-02 |
| CV, H ₂ O, 1h, 850° | 0,0248 | 9,1 | 8,7 | 3,611E-04 |
| CV, H ₂ O, 1h, 900° | 0,0450 | 16,5 | 15,7 | 1,186E-03 |
| CV, H ₂ O, 2h, 850° | 0,0382 | 14,0 | 13,4 | 8,573E-04 |
| CV, H ₂ O, 2h, 900° | 0,0190 | 7,0 | 6,7 | 2,124E-04 |
| CV, H ₂ O, 2h, 950° | 0,0558 | 20,5 | 19,5 | 1,828E-03 |
| CV, H ₂ O, 4h, 850° | 0,1180 | 43,2 | 41,3 | 8,165E-03 |
| CV, H ₂ O, 4h, 900° | 0,1894 | 69,4 | 66,3 | 2,103E-02 |
| CV, H ₂ O, 4h, 950° | 0,1828 | 67,0 | 64,0 | 1,960E-02 |
| MERCK | 0,2418 | 88,6 | 84,6 | 3,429E-02 |

5 Isotérmicas e cinética de adsorção

5.1 Isotérmicas

Com o objectivo de determinar as isotérmicas de adsorção para cada amostra, e de acordo com o procedimento descrito na secção 4.3.2.3 (pág. 47), foram realizados vários ensaios sequenciais, de modo a obter três pontos de equilíbrio (X_e [$\text{kg}_{\text{hex}} / \text{kg}_{\text{CA}}$] Y_e [$\text{kg}_{\text{hex}} / \text{kg}_{\text{azoto}}$]) para cada ensaio. A Figura 5.1 mostra a depressão verificada no reactor para 3 ensaios sequenciais de uma amostra de carvão activado, enquanto que a Figura 5.2 representa os respectivos pontos de equilíbrio calculados para cada ensaio.

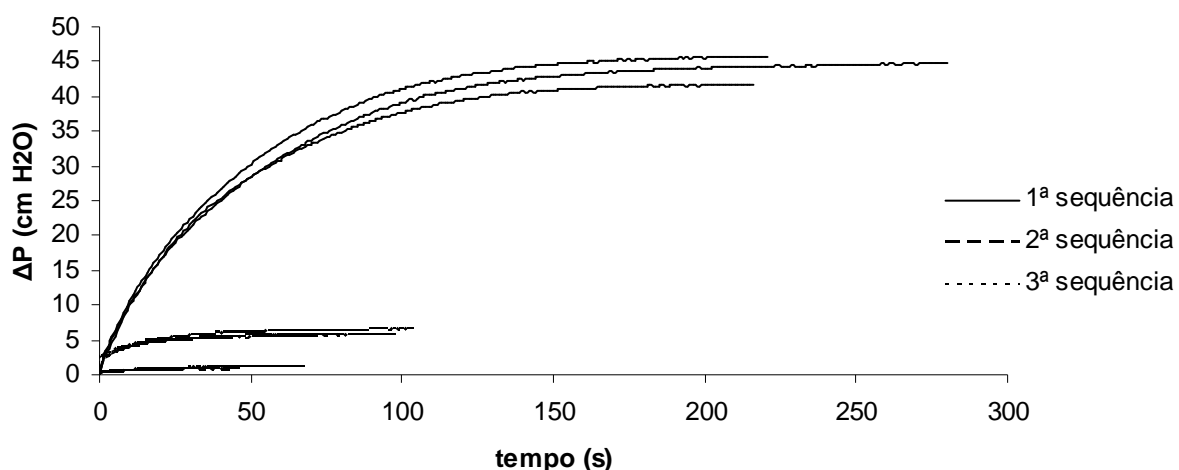


Figura 5.1 Exemplo de ensaio sequencial (AMOSTRA: CV, 2.0 mm, AH_2O , 850° 4h)

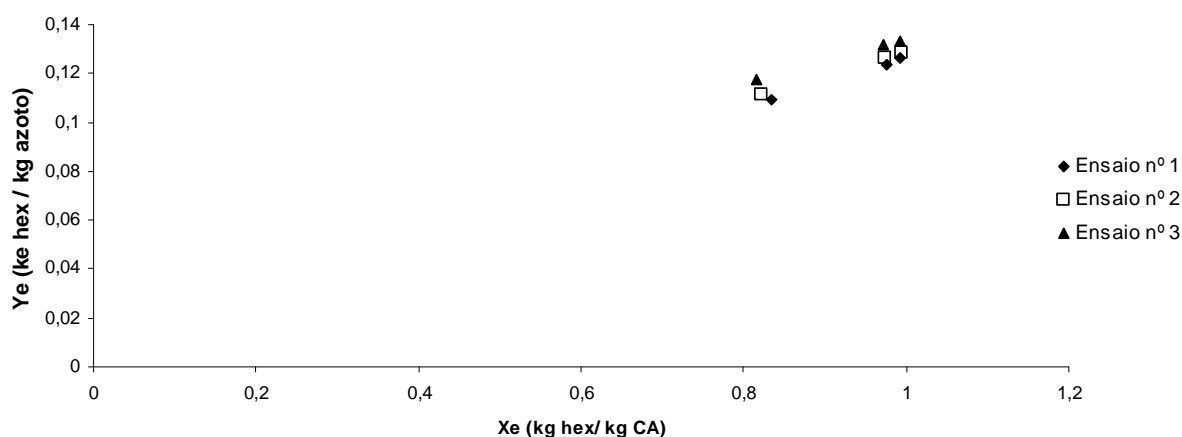


Figura 5.2 Pontos de equilíbrio (AMOSTRA:CV, 2.0 mm, AH_2O , 850° 4h)

Foi estudada a aplicabilidade das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich, dois dos modelos mais simples e usualmente aplicados na adsorção em carvão activado. Em muitas amostras não foi possível realizar a terceira sequência, visto que a depressão verificada já não era significativa. Só foi possível a determinação dos coeficientes isotérmicos para três amostras de carvão activado CV e uma de carvão LC. Os valores das concentrações de equilíbrio estão expressões na Tabela 5.1

Tabela 5.1 Valores de X_e e Y_e determinados após cada ensaio sequencial

| Amostra | Ensaio | Sequência | X_e (kg _{hex} / kg _{CA}) | Y_e (kg _{hex} / kg _{azoto}) |
|--|--------|-----------|---|--|
| CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 850° 4h | 1º | 1ª | 0,11 | 0,83 |
| | | 2ª | 0,12 | 0,98 |
| | | 3ª | 0,13 | 0,99 |
| | 2º | 1ª | 0,11 | 0,82 |
| | | 2ª | 0,13 | 0,97 |
| | | 3ª | 0,13 | 0,99 |
| | 3º | 1ª | 0,12 | 0,82 |
| | | 2ª | 0,13 | 0,97 |
| | | 3ª | 0,13 | 0,99 |
| CV 2.0 mm, AH ₂ O, 900° 4h | 1º | 1ª | 0,18 | 0,72 |
| | | 2ª | 0,20 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,20 | 0,99 |
| | 2º | 1ª | 0,18 | 0,73 |
| | | 2ª | 0,20 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,20 | 0,99 |
| | 3º | 1ª | 0,20 | 0,70 |
| | | 2ª | 0,22 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,22 | 0,99 |
| CV 2.8 mm, AH ₂ O, 950° 4h | 1º | 1ª | 0,17 | 0,72 |
| | | 2ª | 0,19 | 0,95 |
| | | 3ª | 0,19 | 0,98 |
| | 2º | 1ª | 0,19 | 0,68 |
| | | 2ª | 0,21 | 0,95 |
| | | 3ª | 0,22 | 0,98 |
| | 3º | 1ª | 0,17 | 0,72 |
| | | 2ª | 0,19 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,19 | 0,98 |
| LC, 2.0 mm, AH ₂ O, 900° 2h | 1º | 1ª | 0,05 | 0,90 |
| | | 2ª | 0,06 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,07 | 0,98 |
| | 2º | 1ª | 0,05 | 0,90 |
| | | 2ª | 0,07 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,07 | 0,98 |
| | 3º | 1ª | 0,05 | 0,90 |
| | | 2ª | 0,07 | 0,96 |
| | | 3ª | 0,07 | 0,98 |

5.1.1 Isotérmica de Langmuir

Derivada de considerações racionais, a isotérmica de Langmuir é frequentemente usada na adaptação de modelos de adsorção em carvão activado. A isotérmica pode ser definida pela equação 5.1 sendo a e b constantes empíricas (Metcalf & Eddy, 2003).

$$X_e = \frac{abY_e}{1 + bY_e} \quad (5.1)$$

Linearizando a última equação obteve-se a equação 5.2, sendo possível determinar as constantes de adsorção apresentadas em seguida (Tabela 5.2), a partir das regressões lineares dos gráfico de Y_e/X_e em função de Y_e . (Figura 5.3)

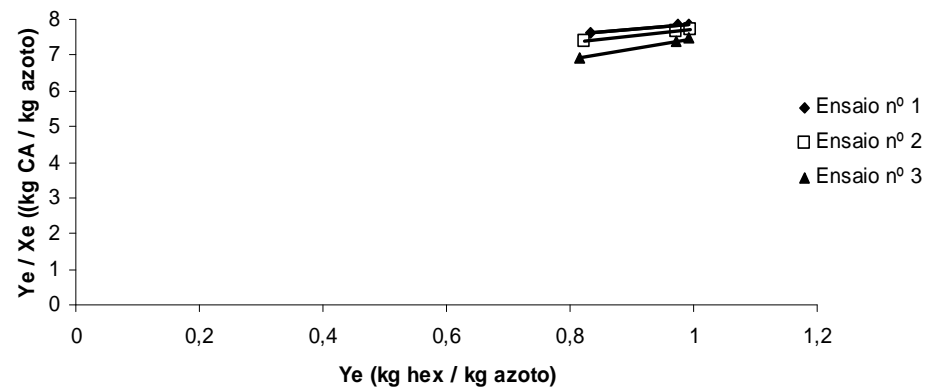
$$\frac{Y_e}{X_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}Y_e \quad (5.2)$$

Tabela 5.2 Determinação dos coeficientes de adsorção de Langmuir

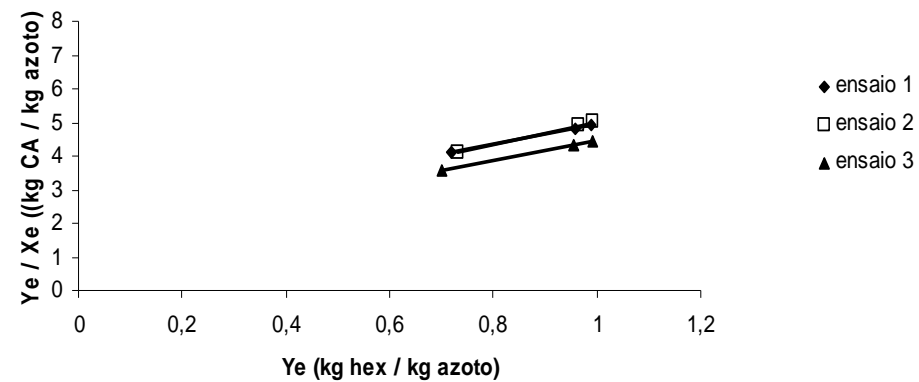
| Amostra | Ensaio | Equação da recta | R ² | a | b |
|---|---------------|-----------------------|----------------|-------|-------|
| CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 850° 4h | 1º | y = 1,5411x + 6,3417 | 0,9643 | 0,65 | 0,24 |
| | 2º | y = 1,8543x + 5,8802 | 0,9997 | 0,54 | 0,32 |
| | 3º | y = 2,9315x + 4,5416 | 0,9976 | 0,34 | 0,65 |
| | Média | | 0,9872 | 0,51 | 0,4 |
| | Desvio Padrão | | | 0,156 | 0,215 |
| CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 900°, 4h | 1º | y = 3,1200x + 1,8422 | 1 | 0,32 | 1,69 |
| | 2º | y = 3,3300x + 1,6965 | 0,9995 | 0,3 | 1,96 |
| | 3º | y = 2,9643x + 1,4841 | 0,9997 | 0,34 | 2 |
| | Média | | 0,9997 | 0,32 | 1,88 |
| | Desvio Padrão | | | 0,02 | 0,17 |
| CV, 2.8 mm, AH ₂ O, 950° 4h | 1º | y = 3,2837x + 1,8355 | 0,9998 | 0,3 | 1,79 |
| | 2º | y = 3,5179x + 1,1074 | 1 | 0,28 | 3,18 |
| | 3º | y = 3,6595x + 1,4877 | 0,9994 | 0,27 | 2,46 |
| | Média | | 0,9997 | 0,29 | 2,48 |
| | Desvio Padrão | | | 0,02 | 0,69 |
| LC, 2.0 mm, AH ₂ O, 900° 2h | 1º | y = -36,741x + 50,55 | 0,9643 | -0,03 | -0,73 |
| | 2º | y = -28,471x + 42,114 | 0,9997 | -0,04 | -0,68 |
| | 3º | y = -36,794x + 50,231 | 0,9976 | -0,03 | -0,73 |
| | Média | | 0,9872 | -0,03 | -0,71 |
| | Desvio Padrão | | | 0,005 | 0,031 |

Foram obtidos bons coeficientes de correlação para as amostras preparadas a partir de carvão vegetal. Contudo, para o carvão activado preparado a partir de LC, os valores dos coeficientes são negativos. Este facto inesperado pode ficar a dever-se a erros de medição da pressão no reactor, que assumem maior relevo nas amostras com menor capacidade adsortiva.

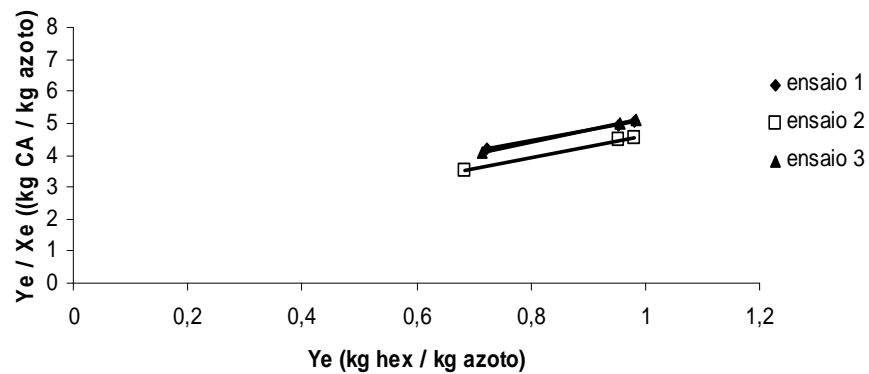
AMOSTRA: CV, 2.0 mm, AH2O, 850° 4h



AMOSTRA: CV, 2.0 mm, AH2O, 900°, 4h



AMOSTRA: CV, 2.8 mm, AH2O, 950°, 4h



AMOSTRA: LC, 2.0 mm, AH2O, 900° 2h

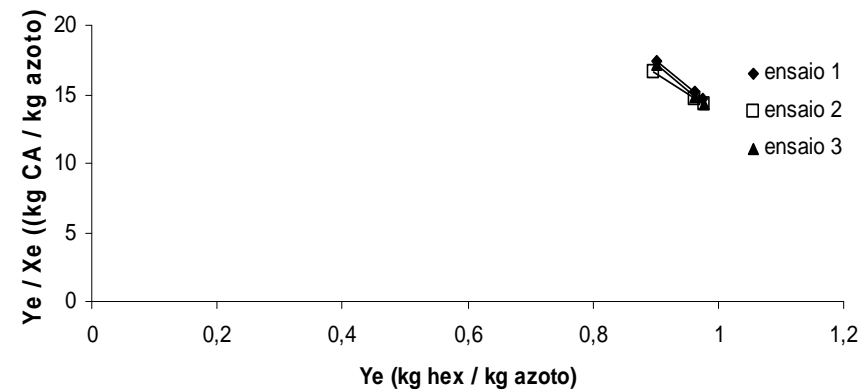


Figura 5.3 Modelos de regressão linear de acordo com a isotérmica de Langmuir

5.1.2 Isotérmica de Freundlich

Derivada empiricamente, a isotérmica de Freundlich pode ser definida segundo a equação 5.3 e linearizada sob a forma da equação 5.4, sendo possível extrair assim as constantes K_f e n da recta de linearização do gráfico do logaritmo da concentração de equilíbrio no carvão activado (X_e), em função do logaritmo da concentração de n-hexano da fase gasosa (Metcalf & Eddy, 2003)

$$X_e = K_f Y_e^{1/n} \quad (5.3)$$

$$\log X_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log Y_e \quad (5.4)$$

O cálculo dos coeficientes da isotérmica de Freundlich apresentado na Tabela 5.3 foi efectuado para as mesmas amostras usadas na determinação das isotérmicas de Langmuir e a partir das regressões lineares dos gráficos apresentados na Figura 5.4.

Tabela 5.3 Determinação dos coeficientes de Freundlich

| Amostra | Ensaio | Equação da recta | R ² | n | K _f |
|---|---------------|----------------------|----------------|-------|----------------|
| CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 850° 4h | 1º | y = 0,6337x - 0,8733 | 0,9991 | 1,58 | 0,13 |
| | 2º | y = 0,7788x - 0,8883 | 1 | 1,29 | 0,13 |
| | 3º | y = 0,819x - 0,8966 | 0,9984 | 1,22 | 0,13 |
| | Média | | 0,9991 | 1,36 | 0,13 |
| | Desvio Padrão | | | 0,191 | 0,004 |
| CV, 2.0 mm, AH ₂ O, 900°, 4h | 1º | y = 0,6337x - 0,8733 | 1 | 1,58 | 0,13 |
| | 2º | y = 0,7788x - 0,8883 | 0,9981 | 1,29 | 0,13 |
| | 3º | y = 10,488x - 1,3628 | 0,9986 | 0,1 | 0,04 |
| | Média | | 0,9989 | 0,99 | 0,1 |
| | Desvio Padrão | | | 0,79 | 0,05 |
| CV, 2.8 mm, AH ₂ O, 950°, 4h | 1º | y = 0,4005x - 0,7087 | 0,9993 | 2,5 | 0,2 |
| | 2º | y = 0,2792x - 0,6646 | 1 | 3,58 | 0,22 |
| | 3º | y = 0,3285x - 0,7111 | 0,9971 | 3,05 | 0,19 |
| | Média | | 0,9988 | 3,04 | 0,21 |
| | Desvio Padrão | | | 0,54 | 0,012 |
| LC, 2.0 mm, AH ₂ O, 900° 2h | 1º | y = 3,1385x - 1,1453 | 0,9991 | 0,32 | 0,07 |
| | 2º | y = 2,7186x - 1,1384 | 1 | 0,37 | 0,07 |
| | 3º | y = 3,1892x - 1,1335 | 0,9984 | 0,31 | 0,07 |
| | Média | | 0,9991 | 0,33 | 0,07 |
| | Desvio Padrão | | | 0,03 | 0,001 |

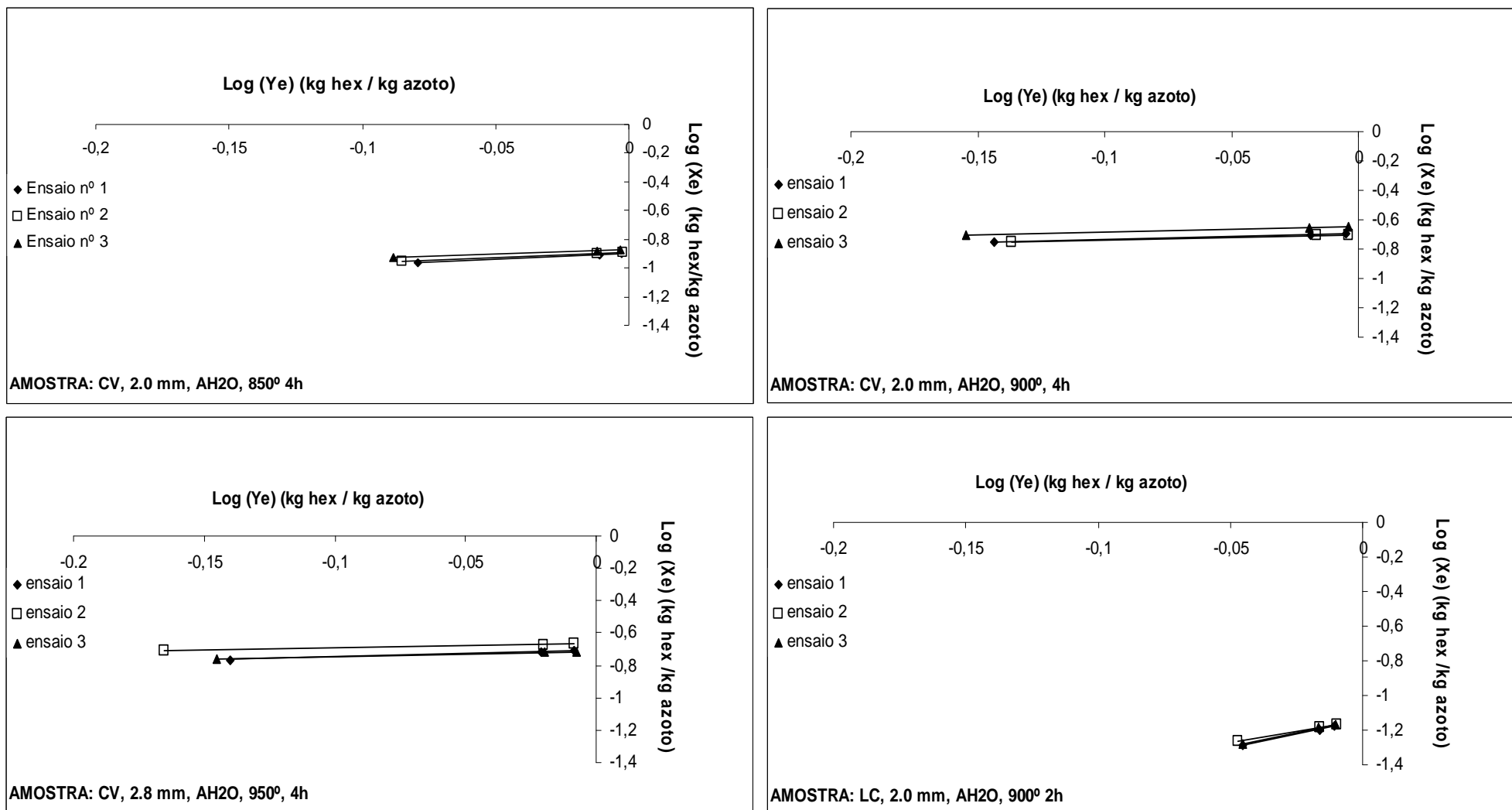


Figura 5.4 Modelos de regressão linear de acordo com a isotérmica de Freundlich

5.2 Cinéticas de adsorção

5.2.1 Introdução

A formação de um complexo superficial é uma característica fundamental das reacções catalisadas por sólidos e o estudo da cinética de adsorção deve ter em conta este facto (Walas, 1959). Nas reacções catalisadas por sólidos, a presença do catalisador nas proximidades das moléculas de um gás reagente promove a reacção. No caso de um sólido catalisador, a reacção ocorrerá na interface gás-sólido, tanto fora como dentro deste. No desenvolvimento das expressões de velocidade para reacções catalíticas, dever-se-á, pois, ter em conta os vários fenómenos que podem limitar a velocidade de reacção. Para uma partícula isolada do catalisador, podemos distinguir estes fenómenos descritos do seguinte modo:

Resistências da camada gasosa – Os reagentes difundem-se no seio do fluido até à superfície exterior do catalisador.

Resistência à difusão nos poros – Como o sólido catalisador contém uma área muito maior que o exterior, a maior parte da reacção ocorre dentro da partícula, obrigando os reagentes a moverem-se através dos poros, para dentro de uma partícula.

Resistências dos fenómenos de superfície – Num determinado ponto, as moléculas do reagente que penetram na partícula associam-se com a superfície do catalisador, reagindo e formando os produtos que são então devolvidos ao fluido dentro dos poros.

Resistência à difusão dos poros para os produtos – os produtos difundem-se para fora do sólido catalisador.

Resistência da camada gasosa para os produtos – os produtos difundem-se na entrada dos poros do catalisador para o meio gasoso externo.

Resistência ao fluxo de calor – Para reacções rápidas acompanhadas de grande libertação ou absorção de calor, o fluxo de calor que entra e sai da zona de reacção pode não ser suficientemente rápido para manter o catalisador em condições isotérmicas afectando a velocidade da reacção (Levenspiel, 1974).

Alguns destes passos podem ser tratados por equações matemáticas com alguma razoabilidade, contudo, em muitas situações, a tentativa de estabelecer uma base matemática concreta que descreva o processo é muitas vezes abandonada e substituída por correlações empíricas das diversas variáveis nas condições operatórias (Walas, 1959).

As expressões de velocidade, derivadas dos vários mecanismos de resistência escritos anteriormente, apresentam sempre a seguinte forma, nos casos em que os fenómenos difusivos não são um factor determinante.

$$\text{Velocidade da reação} = \frac{(\text{termo cinético})(\text{deslocamento do equilíbrio})}{(\text{termo resistente})} \quad (5.5)$$

O tratamento matemático da cinética do processo de adsorção pode ser abordado em diferentes perspectivas. Se, por um lado, a pesquisa do mecanismo verdadeiro possibilitará encontrar soluções mais seguras de extrapolação dos resultados, convém também não descurar os problemas resultantes deste processo. Para este efeito, é necessário demonstrar os critérios utilizados na escolha de uma família de curvas representantes de um determinado tipo de equação de velocidade com grande número de parâmetros, os quais deverão ser arbitrariamente escolhidos para cada mecanismo controlador da velocidade. Além disso, poderá existir a possibilidade de os mecanismos se ajustarem aos dados experimentais, embora sejam apenas uma das possíveis soluções e não necessariamente a mais correcta. Refira-se ainda as dificuldades de extrapolação dos mesmos resultados, ainda que correctos para situações de pontos desconhecidos, e a combinação de resistências tendo em conta os fenómenos difusivos.

Neste sentido, a solução mais adequada na prática é utilizar a expressão de velocidade mais simples possível, desde que represente satisfatoriamente os resultados experimentais.

Para efeito de projecto será razoável adaptar os resultados experimentais a equações de velocidade de primeira ordem, reversíveis ou irreversíveis.

5.2.2 Análise cinética dos carvões analisados

A depressão no reactor gerada pela progressiva adsorção do n-hexano é descrita por curvas com a forma apresentada na Figura 5.5.

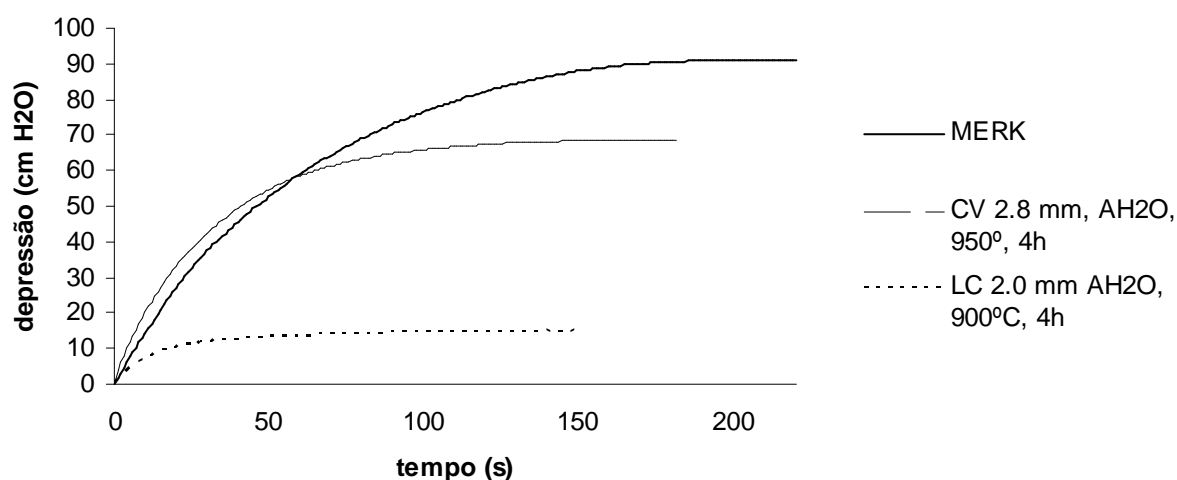


Figura 5.5 Variação da pressão ao longo do tempo para diferentes amostras de carvão activado devido à adsorção de n-hexano.

Todos os carvões apresentam um padrão comum, no que diz respeito à forma da curva da variação de pressão interna do reactor em função do tempo. Numa primeira fase, a velocidade de adsorção é elevada, quando existe uma grande quantidade de espaços disponíveis para adsorção. Progressivamente, a velocidade vai diminuindo até estabilizar por completo quando o carvão activado se encontra saturado, atingindo-se a situação de equilíbrio. Nesta fase a velocidade de adsorção iguala a velocidade de desadsorção. Nos carvões com menor capacidade adsortiva a situação de equilíbrio é alcançada mais rapidamente, registando-se uma depressão inferior no reactor. A análise dos dados da variação da pressão, ou da concentração do n-hexano no reactor ao longo do tempo, visa a compreensão da dinâmica do processo de adsorção e a determinação de uma constante cinética. O tratamento de dados cinéticos teve como base um modelo cinético de reacção reversível de primeira ordem, a decorrer num reactor fechado a volume e a temperatura constantes, permitindo que a equação de balanço mássico possa ser dada por

$$\frac{dX}{dt} = k_1(X_e - X) \quad (5.6)$$

Em que X_e e X referem-se respectivamente à razão mássica de n-hexano adsorvido, no carvão activado, na situação de equilíbrio adsorvido num determinado instante t ; k_1 (s^{-1}) é a constante de velocidade do modelo de primeira ordem. Integrando a equação 5.6 para as condições fronteira ($t=0$, $X(0)=0$), obtém-se:

$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - X} \right) = k_1 t \quad (5.7)$$

Reordenando a ultima equação obtém-se a seguinte relação linear (Malik, 2004):

$$\ln(X_e - X) = \ln X_e - k_1 t \quad (5.8)$$

Deste modo, os valores da constante de equilíbrio k_1 foram obtidos desenhando o gráfico de $\ln(X_e - X)$ em função de t , e retirando os valores de k_1 e X_e da regressão linear auferida para cada caso (Figura 5.7 a Figura 5.10).

O equipamento desenvolvido para a adsorção de n-hexano possibilitou a monitorização permanente da pressão no interior do reactor sendo possível assim, determinar X (com intervalo de um segundo) no decorrer do processo através da metodologia descrita na secção 4.3.4.

$$X = \frac{n_{H,ad} M_H}{m_{CA}} \quad (5.9)$$

Tabela 5.4 Valores obtidos para a constante cinética do modelo (X_e modelo) de primeira ordem e comparação entre os valores da capacidade adsorptiva obtida através do modelo e os verificados experimentalmente (X_e exp).

| MP | Agente activação | Tempo (h) | Temp. (°C) | k_1 (s^{-1}) | Desvio padrão (s^{-1}) | $X_{e \text{ modelo}}$ (kg/kg) | Desvio padrão (kg/kg) | $X_{e \text{ exp}}$ (kg/kg) | Desvio padrão (kg/kg) | R^2 | Nº Pontos |
|------|------------------|-----------|------------|--------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------|-----------|
| CV | CO ₂ | 4 | 900 | 0,031 | 0,0097 | 0,129 | 0,00647 | 0,121 | 0,01081 | 0,9841 | 28 |
| | | | 950 | 0,031 | 0,0026 | 0,165 | 0,03070 | 0,232 | 0,02183 | 0,9943 | 27 |
| | H ₂ O | 1 | 850 | 0,026 | 0,0049 | 0,025 | 0,00575 | 0,025 | 0,00587 | 0,9929 | 25 |
| | | | 900 | 0,025 | 0,0047 | 0,042 | 0,00117 | 0,045 | 0,00031 | 0,9942 | 27 |
| | | 2 | 850 | 0,028 | 0,0028 | 0,040 | 0,00820 | 0,038 | 0,00614 | 0,9886 | 28 |
| | | | 900 | 0,024 | 0,0020 | 0,017 | 0,00419 | 0,019 | 0,00473 | 0,9611 | 29 |
| | | | 950 | 0,014 | 0,0024 | 0,051 | 0,00546 | 0,056 | 0,00710 | 0,9808 | 36 |
| | | 4 | 850 | 0,020 | 0,0028 | 0,121 | 0,00820 | 0,118 | 0,00614 | 0,9972 | 31 |
| | | | 900 | 0,020 | 0,0037 | 0,195 | 0,01142 | 0,189 | 0,01478 | 0,9895 | 31 |
| | | | 950 | 0,032 | 0,0022 | 0,185 | 0,01551 | 0,183 | 0,01230 | 0,9974 | 31 |
| LC | H ₂ O | 2 | 850 | 0,074 | 0,0069 | 0,051 | 0,00155 | 0,050 | 0,00003 | 0,9948 | 27 |
| | | | 900 | 0,034 | n/a | 0,045 | n/a | 0,055 | n/a | 0,9733 | 25 |
| | | 4 | 900 | 0,041 | 0,0048 | 0,030 | 0,00409 | 0,036 | 0,00264 | 0,9795 | 24 |
| | CO ₂ | 2 | 850 | 0,091 | 0,0152 | 0,009 | 0,00345 | 0,010 | 0,00226 | 0,9756 | 17 |
| LF | H ₂ O | 1 | 950 | 0,030 | 0,0009 | 0,024 | 0,00001 | 0,031 | 0,00199 | 0,9770 | 24 |
| | | 2 | 900 | 0,029 | 0,0028 | 0,030 | 0,00225 | 0,042 | 0,00312 | 0,9825 | 29 |
| | CO ₂ | 2 | 900 | 0,053 | 0,0068 | 0,015 | 0,00255 | 0,016 | 0,00323 | 0,9800 | 21 |
| MERK | | | | 0,015 | 0,0037 | 0,257 | 0,00223 | 0,242 | 0,00056 | 0,9872 | 39 |

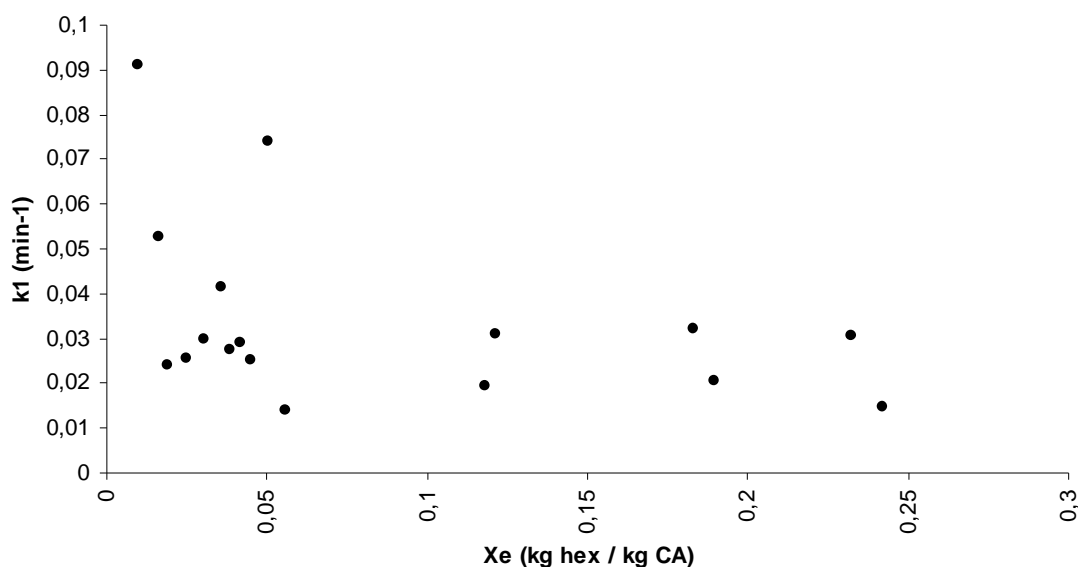


Figura 5.6 Relação entre a capacidade adsorptiva e a constante cinética do modelo de 1ª ordem

5.2.3 Determinação gráfica da constante cinética de 1ª ordem

Apresenta-se, em seguida, os pontos e as respectivas rectas de interpolação referentes ao modelo cinético de primeira ordem para as várias amostras analisadas. Para a determinação da constante de velocidade foram considerados os pontos do gráfico situados antes da situação de equilíbrio. A amostra analisada está assinalada no canto inferior esquerdo de cada gráfico.

.

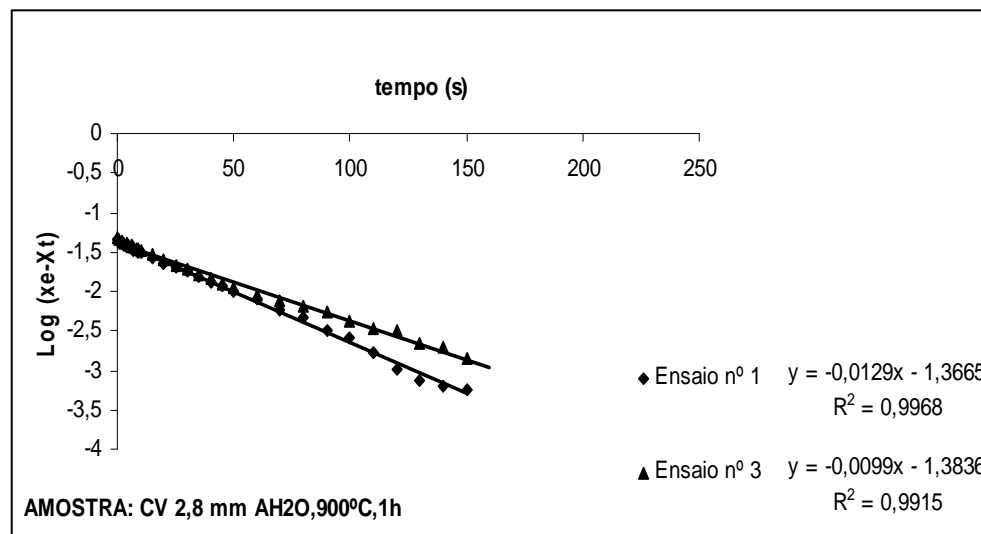
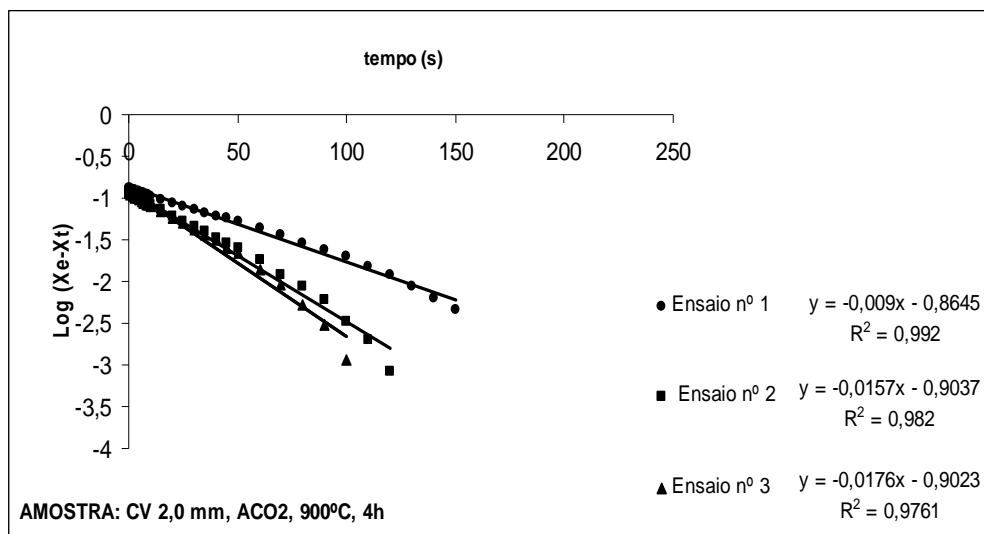
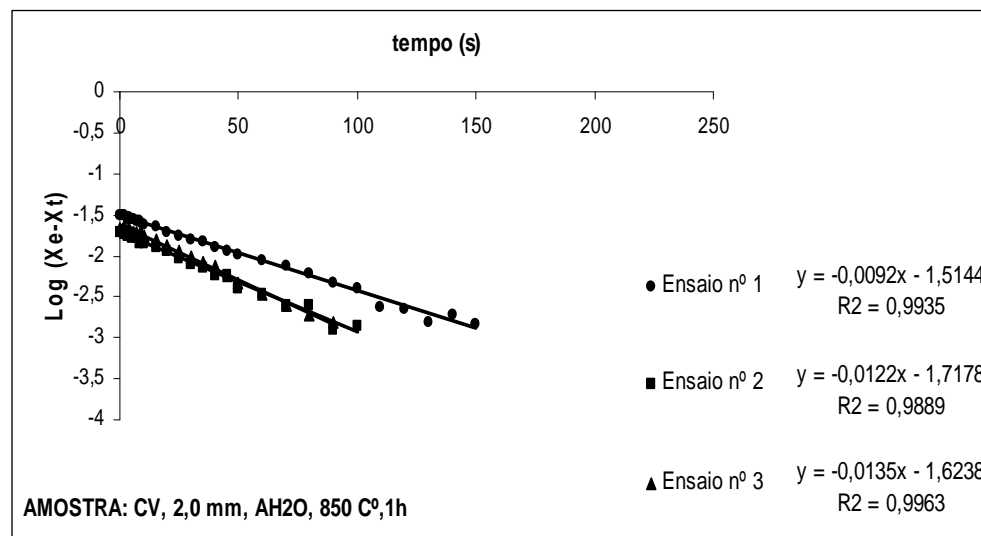
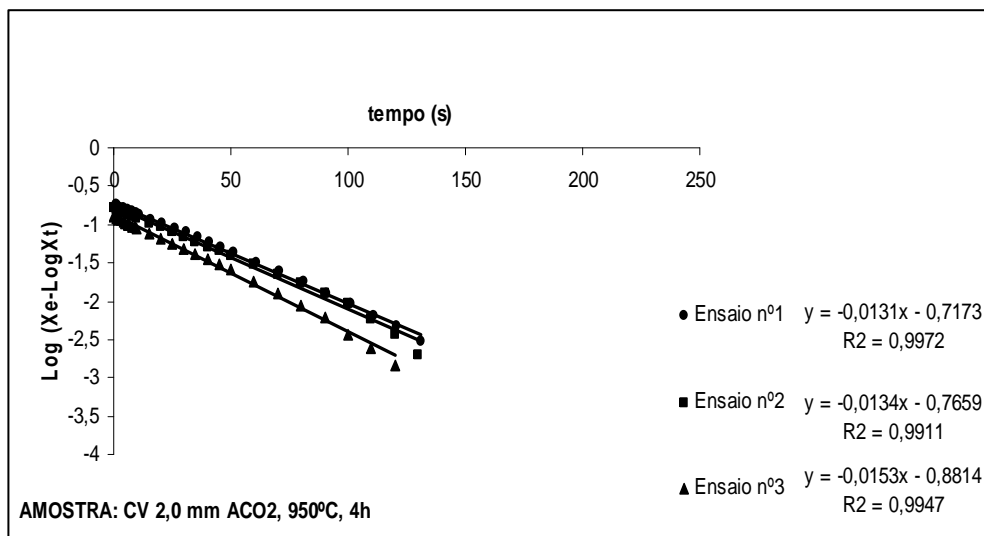


Figura 5.7 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV.

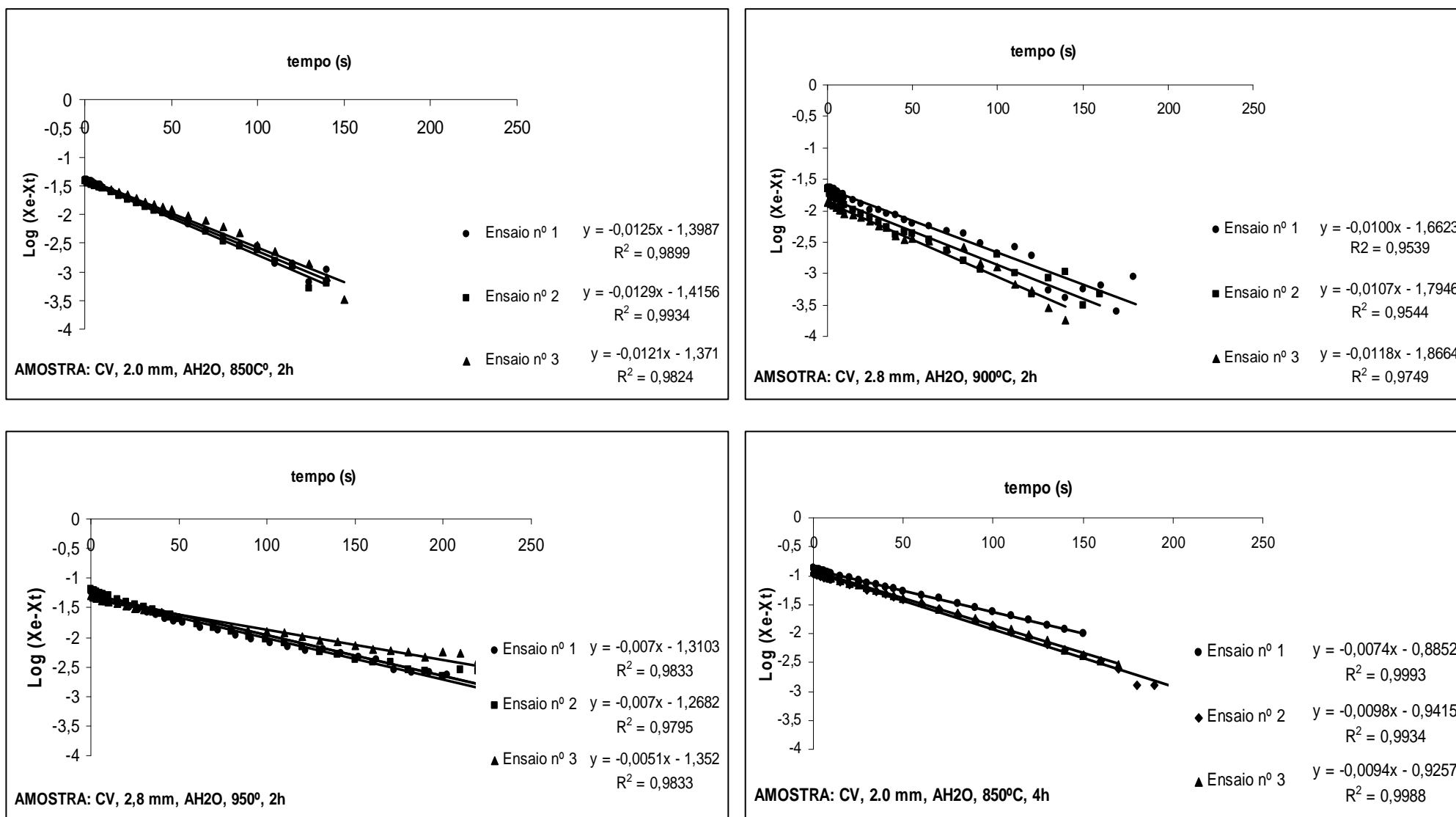


Figura 5.8 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV.

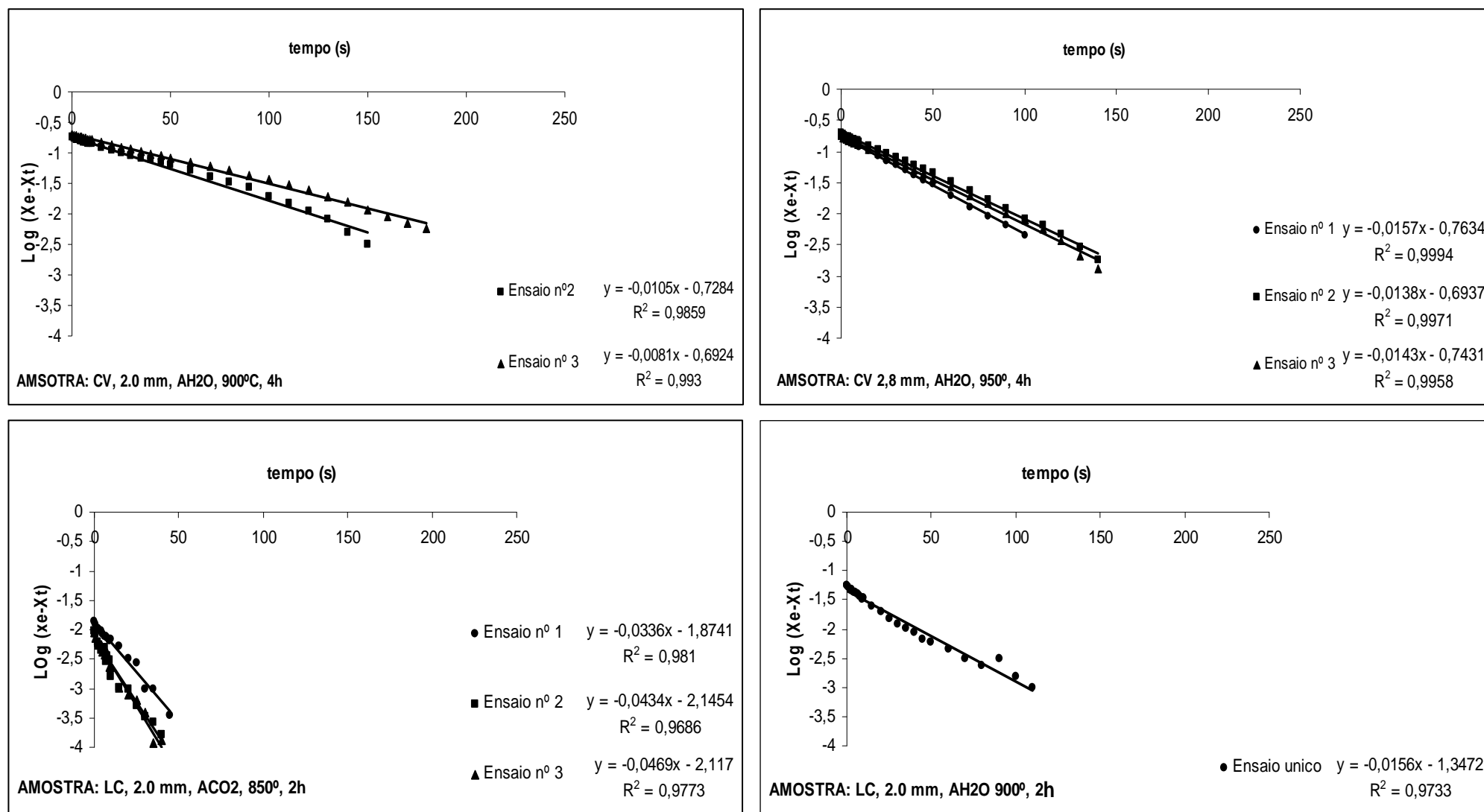


Figura 5.9 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de CV e LC

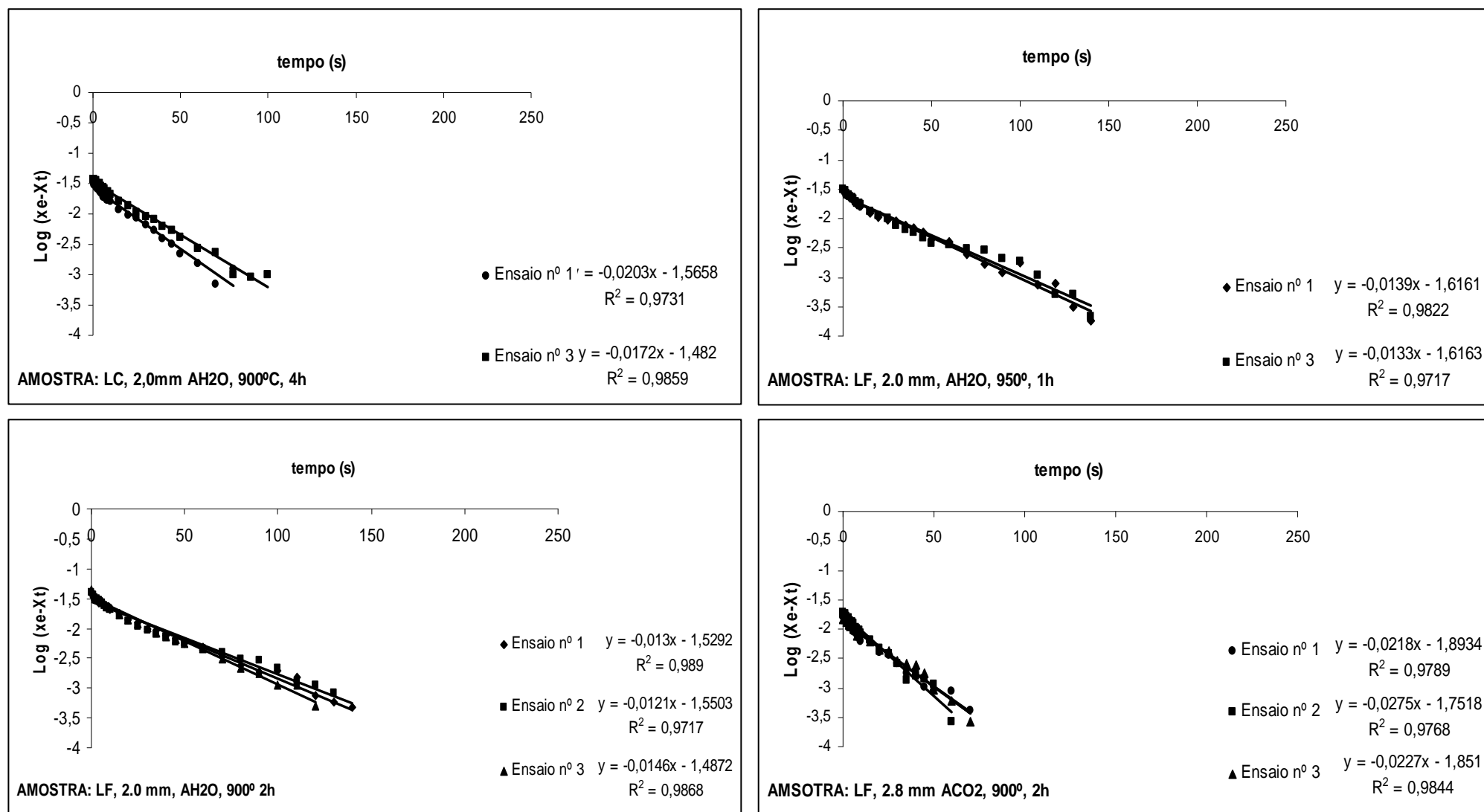


Figura 5.10 Modelos de regressão relativos à cinética de adsorção de 1ª ordem para carvões activados preparados a partir de LC e LF

6 Conclusões e sugestões

Os carvões activados com maior potencial de adsorção foram os preparados a partir de carvão vegetal. A análise da composição elementar das várias amostras, antes de sofrerem qualquer tratamento, consolida a ideia de que a composição em carbono mais elevada e a reduzida composição em cinzas favorece o desenvolvimento de carvões activados de maior capacidade adsortiva.

Foi verificado também, que as lamas LC teriam uma composição de voláteis superior, visto que, após o processo de desvolatilização, são estas as que possuem um teor de cinzas mais elevado. Ainda assim, são as que apresentam na sua composição elementar a maior percentagem de carbono (31%), o que poderá explicar em parte o melhor comportamento destas face às lamas LF (29%).

Relativamente às lamas LA não foi efectuado nenhum teste da sua capacidade adsortiva, pelo que não é possível discutir a influência da sua composição elementar na qualidade do produto final. Contudo, a reduzida composição de carbono (a mais pequena entre as lamas) e o elevado conteúdo de cinzas, não perspectiva um carvão activado com boa capacidade adsortiva, produzido a partir destas lamas.

Tendo em vista a redução do conteúdo de cinzas nas lamas existem várias alternativas como a lavagem ácida dos materiais ou uma escolha mais selectiva de matérias-primas. Contudo estas hipóteses acarretam custos ambientais e económico elevados.

A composição de metais e a sua variação da concentração nas cinzas oscila consideravelmente consoante o material de origem. Um facto importante a considerar é a concentração de chumbo (elemento que tem um efeito negativo na capacidade adsortiva) que é cerca do dobro nas lamas LF em relação às lamas LC e, eventualmente, pode contribuir para o menor desempenho dos carvões activados produzidos. As lamas LC, embora contenham um teor de carbono ligeiramente maior têm também um conteúdo em cinzas mais elevado. Em condições de preparação similares (activação com H₂O durante 2h a 900 °C), as lamas LF tem uma capacidade adsortiva de 76% das lamas LC. A composição de metais nas lamas tanto pode ser um factor limitador da capacidade adsortiva, como ser um factor potenciador, dependendo dos agentes químicos envolvidos no processo.

Quanto à área BET, um parâmetro fundamental na caracterização de carvões activados, verificou-se que, nos carvões produzidos a partir de carvão vegetal, o tempo de activação de 4 horas será a melhor solução, no âmbito das várias alternativas de preparação consideradas, observando-se ainda que temperaturas superiores a 900 °C possibilitam melhores resultados. Contudo, não foram realizadas análises BET a todas as amostras de carvão activado, e seria

interessante conhecer, por exemplo, o valor da área BET para a amostra de carvão vegetal activada a 950 °C durante 4 horas com CO₂, precisamente a amostra que mostrou maior capacidade adsortiva com n-hexano. A amostra de carvão activado, produzido a partir de lamas, com maior área BET (248 m²/g) teve como material de origem as lamas LC e foi activada durante duas horas a 850 °C. Este valor situa-se dentro da gama média de valores obtidos em estudos similares, podendo até ser considerado um valor bastante razoável, visto não ter sido aplicado qualquer produto químico durante a activação ou para lavagem ácida das cinzas. O carvão com maior área BET analisado obteve um valor de 938 m² / g tendo sido preparado a partir de carvão vegetal e activado com H₂O, durante 4 horas a 950 °C.

A boa correlação existente entre os pares de valores do gráfico de comparação da área BET vs. capacidade adsortiva do n-hexano” confirma que o dispositivo de análise da adsorção de n-hexano desenvolvido no âmbito deste estudo tem um desempenho muito positivo.

No que diz respeito à temperatura de activação para os carvões vegetais preparados, depreende-se, pela análise da Tabela 4.4, que os melhores resultados na capacidade adsortiva de n-hexano são obtidos para os 950°C, para qualquer tempo de activação, exceptuando-se o caso de 4 horas e vapor de água como agente de activação, em que os melhores resultados são obtidos para os 900°C.

Quanto ao tempo de activação, observando a Tabela 4.4 para os carvões activados preparados a partir do carvão vegetal, conclui-se que os melhores resultados obtidos se verificam para as 4 horas de activação. No caso das lamas, não é possível estabelecer qualquer conclusão, devido à insuficiência de dados.

Assim, sugere-se que em estudos posteriores se proceda à activação de lamas desvolatilizadas com uma gama variada de temperaturas (850°C, 900°C, 950°C), tempos (1h, 2h e 4h) e agentes de activação (água e dióxido de carbono), de modo a ser possível concluir sobre as melhores condições de preparação das mesmas.

Quanto ao agente de activação, os melhores resultados foram obtidos para o vapor de água (sendo esta melhoria mais acentuada no caso das lamas), excepto no caso do carvão vegetal activado com CO₂ a 950° durante quatro horas que, curiosamente, foi o que obteve melhor resultado absoluto. Existem métodos de activação química que possibilitam melhores desempenhos, contudo, também acarretam maiores problemas ambientais, nomeadamente no tratamento final a dar ao carvão saturado.

Confrontando os resultados dos carvões vegetais e das lamas com os do carvão comercial “Merck” a capacidade adsortiva de n-hexano deste último é, em média, claramente superior. Todavia, a amostra com que obteve melhores resultados apresenta um valor muito próximo do carvão activado comercial (cerca de 95%). O melhor resultado no que diz respeito à capacidade adsortiva foi, então, alcançado para o carvão activado preparado a partir de carvão

vegetal, activado durante quatro horas a uma temperatura de 950°C. A amostra analisada tem uma capacidade adsortiva de 0,242 kg de n-hexano por kg de carvão activado. A granulometria do material não mostrou ser um factor condicionante na capacidade adsortiva das várias amostras.

No que diz respeito à precisão dos resultados para a capacidade adsortiva X_e , observa-se que os valores do desvio padrão são reduzidos, podendo-se concluir sobre a boa fiabilidade dos ensaios.

Relativamente às isotérmicas de equilíbrio, tanto o modelo de Langmuir como o modelo de Freundlich apresentam boas correlações. Contudo, ter-se-á de ter conta que para a determinação dos parâmetros das isotérmicas só foram considerados três pontos de equilíbrio. Neste sentido, seria interessante, com as instalações já existentes, proceder a uma análise das capacidades adsortivas dos carvões variando a concentração de n-hexano e obtendo assim diferentes valores de X_e para a mesma amostra mas para diferentes concentrações de n-hexano numa gama mais extensa do que aquela que foi ensaiada no neste trabalho.

Em relação aos coeficientes cinéticos obtidos para o modelo de primeira ordem, verifica-se que existe uma tendência geral de quanto maior é a capacidade adsortiva menor é a constante cinética. Os coeficientes de correlação obtidos nas diversas rectas interpoladoras do modelo de primeira ordem são bastante razoáveis no caso de carvões preparados a partir de carvão vegetal (0,98 a 0,99), mas ligeiramente inferiores no caso das lamas (0,96 a 0,97) . Este facto pode ser explicado pelos valores inferiores da capacidade adsortiva, originando diferenças de pressão também inferiores no reactor, tornando mais relevantes os erros relacionadas com a medição.

Como nota final, poder-se-á concluir que a preparação de carvão activado produzido a partir de lamas biológicas provenientes de estações de tratamento de águas residuais, é uma alternativa viável, já que apesar da sua capacidade adsortiva ser cerca de 10 a 15% de um bom carvão activado, pode ser uma solução com interesse em situações menos exigentes, ou alternativamente, tornar-se parte integrante de uma mistura precursora de componentes com maior teor em carbono.

Referências

- ACERC - Activated Carbon & Environmental Remediation Company. **URL:** <http://www.tigg.com/> (Maio de 2006)
- Almeida, C., Bastos, D. (2004). *Estudo Comparado de Carvões Activados a Partir de Resíduos*. Relatório Final de Curso de Engenharia do Ambiente da Universidade de Aveiro.
- ASTM - American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards". 2004. Vol. 15.01.
- Bandos, Z., Teresa, J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, 7. New York, 2006. The City College of New York, Dept. of Chemistry.
- Biagini, E., Lippi, F., Petarca, L., & Tognotti, L. (2001). Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*. Vol. 81, Issue 8, pp 1041-1050.
- Buss, E. (1995). Gravimetric measurement of binary gas adsorption equilibria of methane-carbon dioxide mixtures on activated carbon. *Gas Separation & Purification*. Vol. 9, nº3, pp. 189-197.
- Chena, X., Jeyaseelana, S. & Grahamb, N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*. nº 22, pp. 755-760.
- CPL - Activated Carbon from CPL Carbon Link. **URL:** <http://www.activated-carbon.com> (Setembro de 2007).
- Coulson, J., Richardson, J. (1982). *Chemical engineering*, Vol. III. Pergamon Press. Oxford
- Davis, T. (1992). *Air Pollution Engineering Manual* – Air & Waste Management Association, Anthony J. Buonicore. USA.
- Diaz, C., Griffiths, A. (2000). Activated Carbon from Solid Wastes Using a Pilot Scale Batch Flaming Pyrolyser, *Fuel*. Vol. 79, nº 15, pp. 1863-1871.
- EOCC - European Operation of Calgon Carbon corporation - Chemviron Carbon **URL:** <http://www.chemvironcarbon.com/en/carbon/activated-carbon> (Julho de 2006).
- Figueiredo, A., Fonseca P. (2005), *Estudo comparado de carvões activados produzidos a partir de resíduos*, Relatório Final da disciplina de Projecto do Curso de Engenharia do Ambiente da Universidade de Aveiro.
- Froment G., Waugh, K. (1999) *Studies in surface and catalysis, Reaction Kinetics and the development of catalytic processes*. Elsevier.
- Garcia *et al.* Preparation and properties of activated carbons from Paper industry Wastes Instituto Nacional de Engenharia e Inovação **URL:** <http://www.ineti.pt> (Janeiro, 2006)
- Integrated Pollution Prevention and Control*. Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector 2003. **URL:** <http://eippcb.jrc.es>.

- Joshi, A., Kremling, A. & Seidel-Morgenstern, A. (2006). Model based statistical analysis of adsorption equilibrium data. *Chemical Engineering Science*. nº 61, pp. 7805 – 7818.
- Levenspiel, O. (1974) *Engenharia das Reacções Químicas – Cálculo de reactores*. Vol. II. Blucher LTDA Editora Edgard, São Paulo.
- Lin, Yu-Run, Teng, H. (2002). Carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous and Mesoporous Materials*. nº 54 pp. 167–174.
- Malik, P. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. B113 pp. 81-88.
- Manteigas, M. *Controlo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais – Tecnologias e Exemplos de Aplicação*. URL: <http://www.ecoservicos.pt> (Outubro de 2007).
- Marsh, H. (1989). *Introduction to carbon science*. Butterworth & Co.
- Martin, J., Artola, A., Balaguer, D. & Rigola, M. (2003). Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. nº 94, pp. 231–239.
- Matos, M., Pereira, F. (2002) *Técnicas de Tratamento de Efluentes Gasosos*. Universidade de Aveiro.
- Mendez, A., Gasco, G., Freitas, M., Siebielec, G. & Stuczynski T. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*. nº 108 pp. 169–177.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. 4ªEd. McGraw-Hill International Editions.
- Moreno, H., Droppelmann, C. & Verdejo, M. (2006). *Production and Evaluation of Activated Carbon from Sludge Generated in a Sewage Treatment Plant*. Información Tecnológica. Vol. 17, nº3, pp. 9-14.
- Mota, F., Monteiro, M. (2002). *Preparação e Propriedades de Carvões Activados Preparados a Partir de Resíduos*. Relatório Final da disciplina de Projecto do Curso de Engenharia do Ambiente da Universidade de Aveiro.
- Mycock J., McKenna, J. & Theodore, L. (1995) *Handbook of air pollution control Engineering and Technology*. Lewis Publishers. USA.
- Naturlink – A ligação à Natureza. URL: <http://www.naturlink.pt> (Março de 2006)
- Pereira, E., Farinha, H. (2003). *Preparação e Propriedades de Carvões Activados Preparados a Partir de Resíduos*. Relatório Final de Curso de Engenharia do Ambiente da Universidade de Aveiro.
- Perry, R., Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. MacGraw Hill.
- Reinoso, R. & Marsh, H. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science.

Reinoso, F.R.- *Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones*. Universidad de Alicante.
URL: <http://www.prof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id66.htm>.

Rio, S., Faur-Brasquet, C. & Le Coq L. (2005a). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation – application to air and water treatments. *Chemosphere*. nº 58 pp. 423–437.

Rio, S., Faur-Brasquet, C. & Le Coq L. (2005b). Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environ. Sci. Technol.* nº 39, pp. 4249-4257.

Rio S., Le Coq L., Fau C., Lecomte D. & Le Cloirec P.(2006). Preparation of Adsorbents from Sewage Sludge by Steam Activation for Industrial Emission Treatment. Special issue: 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment. Vol. 84, Issue B4, pp. 258-264.

Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyasselan S. & Graham, N. E. (2001). Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemospher*. nº44, pp. 45-51.

Tengyan, Z., Walawendera, W., Fan, L., Fan, M., Daugaardb, D. & Brownb, R. (2004). Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*. nº 105, pp 53–59.

Walas, Stanley (1959). *Reaction Kinetics for Chemical Enginners*. McGraw-Hill. New York

Wey, M., Yu, L., Jou, S., Chiang, B., & Wei, M. (1999). Adsorption on carbon and zeolite of pollutants from flue gas during incineration. *Journal of Environmental Engineering*. nº10, pp. 925-932.

Callister, Jr. (2003). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 6ªEd. John Wiley and Sons. New York.

Froment, G., Bischoff , K. (1979). *Chemical Reactor Analysis & Design*. John Wiley and Sons. USA.

Wu, M., Zha, Q., Jieshan Q., Hanb X., Yansheng, G., Zhaofeng G., Yuanb, A. & Sunb X. (2005). Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. *Fuel*. nº 84, pp. 1992–1997.

Yang, R. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and applications*. Wiley Interscience. New Jersey.